E 1446

KAT

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI
ȘI AL ASOCIAȚIEI ȘTIINȚIFICE A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

7

REZOLUȚIA CONGRESULUI AL II-LEA A.S.I.T.

1957

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 7 IULIE 1957

S U M A R

Pag.

* * * : *REZOLUŢIA CONGRESULUI AL II-lea A.S.I.T.* 443

L. Esayan şi *M. Esayan* : Cromatografia gazelor. Nota I-a. 447

O. Solomon şi *I. Popescu* : Despre cauciucuri sintetice ieftine prin valorificarea gazelor petroliere 453

L. Schwartz : Materiale de construcţie anticorosive la fabricarea acidului fosforic de extracţie 466

I. C. Firoiu: Asupra mecanismului de cromare poroasă *A.* Studiul porozităţii . . . 471

I. Minţer şi *F. Gherghel* : Cinetica efectului combinat catalitic şi hidrolitic al urmelor de apă în procesul de policondensare a caprolactamei 480

LABORATOR

C. Liteanu, V. Medeanu şi M. Cosma : Contribuţii la analiza rapidă a leşiilor de la fabricarea cloratului de potasiu 487

NOTE 489

DOCUMENTARE 493

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 498

ŞEDINŢA SECŢIEI DE SPECIALITATE CHIMIE A CONSILIULUI CENTRAL A.S.I.T. 501

★

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **St. Lupan,** redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu** — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuş** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu,** acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. şi laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

Országos Mérésügyi Könyvtár BUDAPEST

СОДЕРЖАНИЕ

* * * Резолюция II Конгресса АСИТ . . . 443

Л. Эсаян и *М. Эсаян:* Газовая хроматография. Заметка I 447

О, Соломон и *И. Попеску:* Дешевые синтетические каучуки, полученные при использовании нефтяных газов 453

Л. Шварц: Коррозионностойкие материалы применяемые при производстве поэкстракционному методуфосфорной кислоты 466

И. К. Фироя: О механизме пористого хромирования. А. Исследование пористости . 471

И. Минцер и *Ф. Гергел:* Кинетика комбинированного каталитического и гидролитического эффекта следов воды в процессе поликонденсации капролактама 480

ЛАБОРАТОРИЯ

К. Литяну, В. Медяну М. Козма: К вопросу скоростного метода анализа щелочей в производстве хлората кальция . . 487

ЗАМЕТКИ 489

ДОКУМЕНТАЦИЯ 493

ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 498

Заседание химической секции Центрального Совета АСИТ 501

SOMMAIRE

* * *: La résolution du II-ème Congrès A.S.I.T., 443

L. Esayan et *M. Esayan*: La cromatographie des gas. I-ère Note 447

O. Solomon et *I. Popescu*: Caoutchoucs synthétiques à bon marché par valorification des gas de pétrole 453

L. Schwartz: Materiaux de construction anticorosives dans la fabrication de l'acide phosphorique d'éxtraction 466

I. C. Firoiu: Le mécanisme du chromage poreux. A. L'étude de la porosité 471

I. Minţer et *F. Gherghel*: Cinétique de l'effet combiné catalitique et hydrolitique des traces d'eau dans le procés de policondensation du caprolactame 480

LABORATOIRE

C. Liteanu, V. Medeanu et *M. Cosma*: Contributions à l'analyse rapide des lessives au cours de la fabrication du chlorate de calcium 487

NOTES 489

DOCUMENTATION 493

NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 498

SÉANCE DE LA SECTION CHIMIE DU CONSEIL CENTRAL A.S.I.T. 501

INHALTSVERZEICHNIS

* * *: Der Beschluss des II—ten Kongresses A.S.I.T. 443

L. Esayan und *M. Esayan*: Gaschromatographie I. Note 447

O. Solomon und *I. Popescu*: Billiger synthetischer Kautschuk durch Verwertung der Erdölgase . 453

L. Schwartz: Korrosionswiderstandsfähige Werkstoffe für die Herstellung der Phosphorsäure nach dem Extraktionsverfahren 466

I. C. Firoiu: Der Mechanismus der porösen Verchromung. A. Studium der Porosität 471

I. Minţer und *F. Gherghel*: Die Kinetik der kombinierten katalytischen und hydrolytischen Wirkung der Wasserspuren im Polikondensationsprozess des Caprolactams 480

LABORATORIUM

C. Liteanu, V. Medeanu und *M. Cosma*: Beiträge zur Schnellanalyse der Laugen bei der Herstellung von Calciumchlorat 487

NOTIZEN 489

DOKUMENTATION 493

WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT . 498

SITZUNG DER SEKTION FÜR CHEMIE DES ZENTRALRATES A. S. I. T. 501

SUMMARY

***: The resolution of the II-nd Congress A.S.I.T. 443

L. Esayan and *M. Esayan*: Chromatography of gases. I-rst Note. 447

O. Solomon and *I. Popescu*: Cheap synthetic rubber by valorification of petroleum gases 453

L. Schwartz: Corrosion resistant construction materials in the manufacture of phosphoric acid by extraction 466

I. C. Firoiu: On the mechanism of porous chroming plating. A. Porosity study 471

I. Minţer and *F. Gherghel*: Kinetics of the combined catalytic and hydrolitic effect of traces of water in the policondensation of the caprolactame 480

LABORATORY

C. Liteanu, V. Medeanu and *M. Cosma*: Contributions to the rapid analysis of lies in the fabrication of calcium chlorate 487

NOTES 489

DOCUMENTATION 493

ECONOMICAL AND INDUSTRIAL INFORMATIONS FROM THE WHOLE WORLD . 498

SESSION OF THE SECTION OF CHEMISTRY OF THE CENTRAL COUNCIL A.S.I.T. . . 501

Резолюция II-го съезда АСИТ.

Резолюция II-го съезда Научного Общества Инженеров и Техников РНР (АСИТ) подчеркивает роль АСИТ-а в технико-экономической жизни страны и указывает на вклад организации АСИТ в внедрении современной техники, научной организации производства и улучшении подготовки технических кадров и их рационального использования.

Резолюция отмечает задания инженеров и техников, членов АСИТ, по специальным отраслям промышленности.

Будут интенсифицированы усилия для развития социалистического хозяйства путём дальнейшего усовершенствования производства.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie). 061.2 : 62

И. Фирою: **Механизм пористого хромирования.**

А. Исследование пористости. Исследуется влияние следующих факторов на пористость электролитических хромистых покрытий: катодная плотность тока, температура ванны, концентрация хромовой кислоты, соотношение CrO_3/SO_4^{2-}, концентрация тривалентного хрома, продолжительность и температура анодного действия.

Катодная плотность тока, температура ванны и соотношение CrO_3/SO_4^{2-} зндчительной мере в влияют на пористость электролитических хромистых покрытий.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie) 669.268.7

Л. Эсаян и М. Эсаян: **Газовая хроматография.** Заметка I.

Даётся краткий обзор методов хроматографического анализа газов и паров, их принципы и преимущества.

Далее, авторы представляют результаты опытов разделения смеси водорода, ацетилена и метана по адсорбционному методу с последующим элюированием компонентов.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie) 545.7 : 545.84

И. Минцер и Ф. Гергель: **Кинетика комбинированного каталитического и гидролитического эффекта следов воды в процессе поликонденсации капролактама.**

Авторы исследовали кинетику поликонденсации капролактама при наличии следов воды (0,5—2%) и сокатализаторов (уксусная кислота, ε-аминокапроновая кислота, фадипат гексаметилендиаммония) как под давлением с полным удалением воды во время процесса, так и в закрытом сосуде, в котором вода находится всё время в реакционной среде.

Описывается и гидролиз поликапролактама в закрытом сосуде при наличии следов воды.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 6 (iulie). 679.577.2 : 66.095.264

Д. Соломон и И. Попеску: **Дешёвые синтетические каучуки, полученные при использовании нефтяных газов.**

Одновременно с развитием химической промышленности и особенно, тяжёлого органического синтеза, экономичное производство синтетического каучука из местного сырья является задачей первостепенного значения.

Авторы пытаются выявить сравнительную рентабельность метода производства синтетического каучука, используя как сырьё фракцию C_4.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie) 678.771.22

К. Литяну, В. Медяну и М. Козма: **К вопросу скоростного метода анализа щелочей в производстве хлората кальция.**

Описывается новый скоростной метод анализа щелочей, содержащих гипохлорит, хлорид и хлорат. Гипохлорит титруется раствором метилоранжа и восстанавливается этим путем до хлорида. В этом же растворе титруется исходный хлорид и хлорид полученный аргентометрическим восстановлением (Вольхард. В другой навеске восстанавливается по указанному методу в нейтральной среде с $FeSO_4$ гипохлорит и хлорат, а суммарный хлор дозируется по реакции Вольхарда. Продолжительность проведения анализа не превышает 20 минут.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie) 546.13 : 545.23 : 545.228

Л. Шварц: **Коррозионностойкие материалы для производства фосфорной кислоты по экстракционному методу.**

Кратко излагаются этапы производства фосфорной кислоты по экстракционному методу и рекомендуются целесообразные конструкционные материалы на основе литературных данных и собственных опытов автора. В лаборатории изучалась коррозионная стойкость свинца, каучука, пропитанной бакелитом древесины, бакелитизированный графит. Все эти материалы ещё не применялись в РНР и являются удовлетворяющими решениями данной проблемы.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie) 620.197 : 661.634

Заседание химической секции Центрального Совета АСИТ.

Представляется доклад о деятельности и прения имевшие место в химической секций II Конгресса АСИТ и отмечается, что конференции и представленные в комиссиях по специальности доклады и рефераты внесли крупный вклад в дело развития румынской химической промышленности.

Доклад отмечает роль журнала химии в повышении профессионального уровня членов АСИТ и необходимость разделения журнала на узкие специальности.

В течение прений были внесены предложения в связи с дальнейшей работой секции.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie) 061.2 : 66

La résolution du II-ème Congrès A.S.I.T.

La résolution du II-ème Congrès de l'Association Scientifique des Ingénieurs et Techniciens de la R.P.R. (A.S.I.T.) souligne le rôle de l'Association dans la vie technico-économique du pays et indique la contribution des organisations A.S.I.T. à l'introduction de la technique moderne, à l'organisation scientifique de la production et au perfectionnement de l'enseignement des cadres techniques et leur utilisation rationelle.

L'Association intensifiera ses efforts pour le developpement de l'économie socialiste par le perfectionnement continuel de la production.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
061.2:62

I. C. Firoiu: **Le mécanisme du chromage poreux. A. L'étude de la porosité**

On a étudié l'influence de quelques facteurs sur la porosité des dépots electrolytiques : densité du courant catodique, température du bain de chromage, concentration de l'acide chromique, le rapport CrO_3/SO_4^{2-}, concentration du chrome trivalent, durée et température de l'attaque anodique.

La densité du courant anodique, la température du bain de chromage et le rapport CrO_3/SO_4^{2-} ont une influence prépondérante sur la porosité des dépots électrolytiques de chrome.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
669.268.7

L. Esayan et Mariana Esayan: **Cromatographie des gas. I-ère Note**

On décrit les methodes d'analyse cromatographique des gas et des vapeurs, leurs principes et leurs avantages. Les auteurs présentent ensuite les résultats obtenus dans leurs essais de laboratoire pour séparer une mixture de hydrogène, acétylène et méthane par adsorbtion, suivie d'éluation des componénts.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
545.7:545.84

I. Minter et Florica Gherghel: **Cinétique de l'effet combiné catalitique et hydrolitique des traces d'eau dans le procès de policondensation du caprolactame**

On étudie la cinétique de policondensation du caprolactame en présence de traces d'eau (0,5—2%) et de cocatalisateurs (acide acétique, acide ε — aminocapronique, adipate de hexaméthylènediamonium) sous pression, avec élimination totale de l'eau durant le procès et aussi dans un récipient fermé dans lequel l'eau se trouve continuellement présente au cours de la réaction. Les auteurs s'occupent aussi de l'hydrolise du policaprolactame dans un récipient fermé en présence de traces d'eau.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
679.577.2:66.095.264

O. Solomon et I. Popescu: **Caoutchoues synthétiques à bon marché par valorification des gas de pétrole**

Simultanément au développement de l'industrie chimique et surtout de la synthèse organique, la production économique du caoutchouc synthétique à partir des matiéres premières indigènes, constitue un problème de première importance. Les auteurs présentent comparativement la rentabilité de la méthode de fabrication du caoutchouc synthétique à partir de la fraction C_4.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
678.771:22

C. Liteanu V. Medeanu et M. Cosma: **Contributions à l'analyse rapide des lessives au cours de la fabrication du chlorate de calcium**

Les auteurs décrivent une nouvelle méthode d'analyse rapide des lessives qui contiennent de l'hypochlorite, te, du chlorate et du chlorure.

L'hypochlorite est titré avec une solution de méthyl orange et réduit en chlorure. Dans la même solution on détermine le chlorure initial et celui provenant de la réduction du hypochlorite à l'aide de la réaction Volhard.

On effectue ensuite la réduction du hypochlorite et du chlorure en solution neutre avec du $FeSO_4$ et l'on dose la quantité totale de chlore d'après Volhard.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
546.13:545.23:545.228

L. Schwartz: **Matériaux de construction anticorrosives dans la fabrication de l'acide phosphorique d'éxtraction**

L'auteur présente, en résumé, les phases de fabrication de l'acide phosphorique d'éxtraction et recommande pour chaque phase les matériaux de construction convenables, à partir des indications de la littérature et des résultats expérimentaux. On a étudié dans le laboratoire la resistence à la corrosion du plomb, du caoutchouc, du bois impregné avec bakélite et du graphite imperméabilisé avec bakélite, matériaux non-utilisés jusqu'à présent en Roumanie, et qui offrent des solutions satisfaisantes.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
620.197:661.634

Séance de la Section de Chimie du Conseil Central A.S.I.T.

On présente le rapport d'activité et les discussions de la séance de la Section de Chimie dans le cadre du II-ème Congrès A.S.I.T. On souligne que l'organisation en comissions de spécialités a contribué par des communications, des conférences et des rapports au développement de l'industrie chimique.

Le rapport relève le rôle de la Revue de Chimie dans le perfectionnement professionel des membres A.S.I.T. et la nécessité d'une scission de la revue en spécialités restreintes.

Au cours des discussions on a presenté des propositions pour l'activité future de la section.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
061.2:66

Der Beschluss des II-ten Kongresses A.S.I.T.

Der Beschluss des II-ten Kongresses des Wissenschaftlichen Ingenieur — und Technikervereines (A.S.I.T.) aus der R.V.R. unterstrich die Rolle des Vereines im technisch-wirtschaftlichen Leben des Landes und dessen Beitrag zur Einführung der modernen Technik, zur wissenschaftlichen Organisation der Produktion und zur Verbesserung der Vorbereitung der technischen Kader und deren rationellen Verwendung.

Der Beschluss hebt die Aufgaben der Ingenieure und Techniker, Mitglieder des A.S.I.T. auf Spezialgebieten, hervor. Der Verein ist entschlossen, zur Entwicklung der sozialistischen Wirtschaft durch kontinuierliche Verbesserung der Produktion, beizutragen.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
061.2:62

I. C. Firoiu: **Der Mechanismus der porösen Verchromung. A. Studium der Porosität**

Es wurde der Einfluss folgender Faktoren auf die Porosität der elektrolytischen Chromabscheidungen studiert: katalytische Stromdichte, Temperatur des Verchromungsbades, Konzentration der Chromsäure, des Verhältnis CrO_3/SO_4^{2-}, Konzentration des dreiwertigen Chroms, Dauer und Temperatur des anodischen Angriffs.

Die katodische Stromdichte, sowie die Temperatur des Verchromungsbades und das Verhältnis CrO_3/SO_4^{2-} beeinflussen in höchstem Masse die Porosität der elektrolytischen Chromabscheidungen.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
669.268.7

L. Esayan und Mariana Esayan: **Gaschromatographie. I. Note.**

Der Artikel zählt die cromatographischen Analysemethoden für Gase und Dämpfe auf und beschreibt deren Prinzip und Vorteile.

Anschliessend werden die Ergebnisse der Trennungsversuche eines Gemisches von Acetylen, Wasserstoff und Methan durch Adsorbtion und Spülen der Komponenten, beschrieben.

Revista de Chimie VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
545.7:545.84

I. Minţer und Florica Gherghel: **Die Kinetik der kombinierten katalitischen und hydrolitischen Wirkung der Wasserspuren im Polikondensationsprozess des Caprolactams**

Es wurde die Kinetik der Polikondensation des Caprolactams in Gegenwart von Wasserspuren (0,5—2 %) und Kokatalysatoren (Essigsäure, ε-Aminokapronsäure, Hexamethylendiammonadipat) unter Druck mit gänzlicher Beseitigung des Wassers während des Prozesses, als auch in geschlossenem Raum, in welchem das Wasser im Reaktionsmedium fortwährend bleibt, studiert. Die Autoren befassen sich auch mit der Hydrolise des Polycaprolactams in geschlossenem Gefäss in Gegenwart von Wasserspuren.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
646.13:577.2:66.095.164

O. Solomon und I. Popescu: **Billiger synthetischer Kautschuk durch Verwertung der Erdölgase**

Gleichzeitig mit der Entwicklung der chemischen Industrie, insbesonders der organischen Synthese, erscheint das Problem der ökonomischen Herstellung von synthetischen Kautschuk durch Verwertung der inländischen Rohstoffe als überaus wichtig.

Im Artikel wird vergleichsmässig die Rentabilität der Herstellungsmethode von synthetischem Kautschuk von der Fraktion C_4 ausgehend, erörtert.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
678.771.22

C. Liteanu, V. Medeanu und M. Cosma: **Beiträge zur Schnellanalyse der Laugen bei der Herstellung von Calciumchlorat**

In vorliegendem Artikel wird eine neue Methode für die Schnellanalyse der Laugen, welche Hypochlorit, Chlorat und Chlorid enthalten, beschrieben.

Das Hypochlorit wird mit einer Methylorange-Lösung titriert und zu Chlorid reduziert. In derselben Probe wird das ursprüngliche und das vom Hypochlorit stammende Chlorid nach Volhard-Reaktion bestimmt, dann das Hypochlorit, als auch das Chlorid nach der beschriebenen Methode, mit $FeSO_4$ zu Chlorid reduziert und dann das Chlor quantitativ nach Volhard bestimmt. Eine komplete Analyse dauert höchstens 20 Minuten.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
546.13:545.23:545.228

L. Schwartz: **Korrosionswiderstandsfähige Werkstoffe für die Herstellung der Phosphorsäure nach dem Extraktionsverfahren.**

Der Verfasser beschreibt kurz die Phasen der Phosphorsäureherstellung nach dem Extraktionsverfahren und empfiehlt die geeigneten Werkstoffe auf Grund der Literaturhinweise und eigener Versuchsergebnisse. Man studierte im Laboratorium das Verhalten gegen Korrosion von Blei, Kautschuk, mit Bakelit gedichteter Graphit — Werkstoffe die in der R.V.R. noch nicht angewendet wurden und befriedigende Lösungen darstellen.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
620.197:661.634

Sitzung der Sektion für Chemie des Zentralrates A.S.I.T.

Es werden der Tätigkeitsbericht und die Diskussionnen der Sitzung der Sektion für Chemie im Rahmen des II-ten Kongresses A.S.I.T. erläutert, aus denen hervorgeht dass die Organisierung in Kommissionen für verschiedene Spezialgebiete durch Beratungen, Vorträge, Konferenzen und Referate zur Entwicklung der chemischen Industrie beigetragen hat.

Der Bericht hebt die Rolle der Zeitschrift für Chemie für die berufliche Vervollkommung der A.S.I.T. Mitglieder hervor. Man betonte die Entwicklung des Interesses für technisch-wirtschaftliche Probleme und machte Vorschläge für die zukünftige Tätigkeit der Sektion.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
061.2:66

The resolution of the IInd Congress A.S.I.T.

The resolution of the IInd Congress of the Scientific Association of Engineers and Technicians of the R.P.R. (A.S.I.T.) underlines the role of A.S.I.T. in the technical and economic life of the country and indicates the contributions of the A.S.I.T. organisations to the carrying out of modern technics, the scientific organisation of plants and processing and the improvement of the education of technical cadres and their rational utilisation. The resolution points aut the tasks of engineers and technicians, members of A.S.I.T. in their special fields.

Efforts will be intensified for the development of the socialist economy based on the continual improvement of processing.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
061.2:62

I. C. Firoiu: **On the mechanism of porous chroming plating. A. Porosity study**

The author presents a study on the influence of the following factors on the porosity of electrolytic chroming deposits: cathode current density, temperature of the chromium plating bath, the ratio CrO_3/SO_4^{2-} trivalent chromium concentration, time and temperature of anodic action. It has been found that the cathodic current density, the bath temperature and the ratio CrO_3/SO_4^{2-} have the greatest effect on the porosity of electrolytic chromium deposits.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
669.268.7

L. Esayan and Mariana Esayan: **Cromatography of gases. Irst Note.**

The article reviews the methods of cromatographic analysis of gases and vapours, showing their principles and advantages.

Then, authors are describing the results of experiences carried out in order to separate a mixture of acetylene, hydrogen and methan by adsorbtion and elution of the components.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
545.7:545.84

I. Minţer and Florica Gherghel: **Kinetics of the combined catalytic and hydrolytic effect of water in the policondensation process of the caprolactame**

Authors are presenting a study on the kinetics of the policondensation of caprolactame in presence of water (0,5—2%) and cocatalysts (acetic acid, ε-aminopcapronic acid, hexamethylendiammonium adipate) under pressure with complete removing of the water during the process and also in closed vessels, where water is continually present in the reaction medium.

Authors also describe the hydrolysis of policaprolactame in closed vessels in presence of traces of water.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
679.577.2:66.095-264

O. Solomon and I Popescu: **Cheap synthetic rubber by valorification of petroleum gases**

Simultaneously with the development of the chemical industry and especially of the organic synthesis, the problem of economic production of synthetic rubber by valorification of indigenous raw materiales gets the most importance. Authors trie to put in evidence comparatively the rentableness of the method of fabrication of synthetic rubber, using as raw material the fraction C_4.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
678.771.22

C. Liteanu, V. Medeanu and M. Cosma: **Contributions to the rapid analysis of lies in the fabrication of calcium chlorate**

Authors describe a new rapid analytical method for lies which contain hypochlorite, chlorite and chlorate. The hypochlorite is titrated with a solution of methylorange and reduced to chloride. In the same test primary chloride and that from reduction of the hypochlorite are determined by the Volhard reaction.

In a second test, the hypochlorite and the chlorate are reduced by the same method with $FeSO_4$ in neutral solution and then total chlore is determined. The duration of a complete determination does not exceed 20 minutes.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
546.13:545.23:545.228

L. Schwartz: **Corrosion resistant construction materials in the manufacture of phosphoric acid by extraction.**

The author presents a brief report on different steps in the manufacture of phosphoric acid by extraction and recommends for each step, the convenient construction materials on the basis of literature data and experimental results. Laboratory experiments have been performed in order to study the corrosion resistance of lead, rubber, bakelite impregnated wood and graphite made impermeable with bakelite, materials not yet employed in the indutry of phosphoric acid by extraction in the R.P.R. and which supply satisfactory solutions for this problem.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
620.197:661.634

Session of the Section of Chemistry of the Central Council A.S.I.T.

The article presents the activity report and the discussions at the section of chemistry in the II-nd Congres A.S.I.T., accentuating that the organisation in specialities comissions contributed by conferences, communications, reports to the development of chemical industry.

The report underlines the role of the Journal of Chemistry in professional improvement of A.S.I.T.-members and the necessity to divide the journal in narrow specialities. At the discussions it has been asked the legiferation of the profession of chemist, the increase of technical-economical problems and proposal have been made for the future activity of the section.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 7 (iulie)
061.2:66

TENDINȚE IN ALEGEREA SURSELOR DE ENERGIE PE PLAN MONDIAL

Îmbunătățirea continuă a condițiilor de trai în paralel cu extinderea proceselor de industrializare din ultimele decenii implică un consum din ce în ce mai mare de combustibili, lipsa de energie devenind în ultimul timp o frînă în procesul de dezvoltare al întregii omeniri.

De aceea o analiză amănunțită a surselor actuale de energie s-a impus în ultimii ani în toate țările, iar o prezentare sumară a posibilităților actuale este necesară pentru a ne forma o idee asupra căilor pe care trebuie să le aleagă omenirea pentru a rezolva această criză.

Cărbunele, deși este cea mai veche sursă de energie, ea este departe de a fi depășită, iar în unele procese industriale la nivelul de astăzi al tehnicii mondiale, cărbunele nu poate fi înlocuit. În prețul de cost mediu al produselor industriale costul cărbunelui intră cu 15 %, iar în unele ramuri, acest procentaj crește, atingînd 64 % în siderurgie și 50 % în industria cimentului și în industria metalurgică pe ansamblu. Pentru Europa de vest, cărbunele acoperă astăzi 75 % din consumul de energie produsă sau importată, și deși necesarul de cărbuni este într-o continuă creștere, extracția în regiunile menționate nu va putea crește în următorii 50 de ani decît cu un indice de 1,5 % pe an cu toate investițiile mari ce se efectuează pentru deschiderea de noi mine, la adîncimi din ce în ce mai mari.

Folosirea directă a energiei solare este încă în fază experimentală și chiar în premiza unor perfecționări tehnice în scurt timp, nu se întrevede obținerea industrială a energiei pe această cale în mai puțin de 20 de ani.

Energia mareelor nu poate constitui o sursă de energie de bază pentru omenire, deoarece numărul punctelor geografice naturale în care ea poate fi captată este destul de redus, iar investițiile necesare acestei captări nu pot fi amortizate dacă prețul de vînzare al kWh trebuie să fie echivalent cu acela obținut în termocentrale.

Energia eoliană, de asemenea nu poate constitui o sursă de energie de bază, datorită regiunilor relativ limitate în care poate fi obținută, precum și a discontinuității ei.

Energia hidraulică este o sursă care încă astăzi este foarte departe de a fi epuizată sau perimată. Astfel de rezerve energetice mai există încă în numeroase țări din Europa, însă celelalte continente cu masive muntoase neexplorate cum ar fi Himalaia, Anzii Cordilieri, precum și masivele din Africa centrală, energia hidraulică disponibilă este atît de mare încît transformată în energie electrică ar putea acoperi pentru secole, necesarul omenirii în energie electrică ; numai că aceste surse de energie practic inepuizabile necesită investiții enorme și sînt geografic amplasate foarte departe de punctele de mare consum, iar energia electrică deși este forma de energie cea mai comodă în transport, este totuși cea mai costisitoare, datorită pierderilor de tensiune pe linii. Această afirmație este bazată pe următorul calcul care se referă la transportul pe o distanță de 100 km a unei cantități de combustibil echivalente a 1 000 kWh, luînd ca unitate de cost transportul petrolului pe apă :

Petrol în tancuri petrolifere	1
Petrol prin conducte	2
Cărbuni pe apă	3,9
Cărbuni pe calea ferată	18
Electricitate	68

Față de această situație țările mari consumatoare de energie electrică, vor fi nevoite să importe combustibilul necesar pe apă, soluție mult mai economică decît aceea a transportului de energie electrică și aceasta cu atît mai mult cu cît s-a constatat că în țările industrializate, necesarul de energie electrică se dublează la fiecare 10 ani.

O ultimă, și de altfel cea mai nouă sursă de energie pentru întreaga omenire o constituie energia nucleară. Cantitățile extrem de mici de combustibili nucleari necesari în procesele de fisiune fac ca această sursă de energie să pară că poate acoperi imediat nevoile omenirii ; dar fiecare centrală atomică electrică care se construiește constituie în ultimă analiză un prototip, iar investițiile necesare unor asemenea unități sînt încă de proporții atît de mari, cu toate perfecționările aduse în ultimul timp, în special în statele socialiste și în mod deosebit Uniunea Sovietică,

Pe de altă partea problema deșeurilor nucleare rezultate din procesele de fisiune este încă o problemă nerezolvată pe plan mondial, iar cantitatea de deșeuri crește odată cu numărul centralelor atomo-electrice construite, așa încît energia nucleară obținută pe această cale nu se întrevede că va înlocui în întregime vechile surse de energie folosite pînă acum de omenire.

Progresele recente făcute în U.R.S.S. și în S.U.A. în realizarea unor procese de fuzionare catalitică a nucleelor ușoare cu ajutorul mezonilor a altor particule, ne îndreptățesc să credem că viitoarea sursă de enegie cu adevărat la îndemîna întregii omeniri va fi apa oceanelor și a mărilor, dar considerăm că pentru realizarea acestor procese la proporțiile necesare industriei mai sînt necesare încă cel puțin două decenii. Pînă atunci omenirea va trebui să mai ardă încă multe milioane de tone de cărbuni, petrol și gaze naturale, a căror chimizare, începută la începutul acestui veac va constitui apoi singura sursă de utilizare a lor.

Consumul actual de energie pe cap de locuitor va crește simțitor în anii viitori în țările în care industrializarea este abia la început, Africa și Asia urmînd să devină mari consumatoare de energie. Pentru anul 1953 consumul de energie pe an și cap de locuitor, exprimat în tone de cărbune în diferite țări a fost următorul :

India	0,10	Suedia	3,22
Maroc	0,13	Belgia	3,50
Italia	0,63	Norvegia	4,37
Japonia	0,78	Anglia	4,42
Franța	2,03	Canada	6,47
Elveția	2,13	S.U.A.	7,51
R.F.G.	2,55		

Országos Mezőgazdasági Könyvtár MADONA

REVISTA DE CHIMIE

ANUL V NR. 7 IULIE 1957

REZOLUȚIA

CONGRESULUI AL II-LEA AL ASOCIAȚIEI ȘTIINȚIFICE A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA POPULARĂ ROMÎNĂ

CONGRESUL al doilea al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R. P. R. întrunit în București între 29 mai — 1 iunie 1957 făcînd bilanțul activității Asociației de la primul Congres A.S.I.T., constată că Asociația, îndrumată de partid și-a dezvoltat mult activitatea și a reușit să atragă și să ajute intelectualitatea tehnică a țării în lupta pentru construirea economiei socialiste.

Congresul constată cu satisfacție, că prin aderarea Societății Științelor Agricole „I. V. Miciurin", Asociația cuprinde în rîndurile ei inginerii și tehnicienii din toate ramurile de activitate.

Preocupîndu-se de ridicarea productivității muncii, îmbunătățirea calității produselor și scăderea prețului de cost, Asociația și-a desfășurat activitatea sa tehnico-științifică îndeosebi în direcția introducerii tehnicii noi și a organizării științifice a producției.

În acest scop Asociația, urmărind ridicarea nivelului tehnico-științific al inginerilor și tehnicienilor, a desfășurat o însemnată activitate editorială prin publicarea Lexiconului Tehnic Romîn, a unui număr de 16 reviste de specialitate editate în colaborare cu ministerele economice, a gazetei „Tehnica Nouă" și a altor lucrări tehnico-științifice precum și o activitate largă de conferințe, cursuri, schimburi de experiență etc.

Între formele de activitate folosite de Asociație în vederea perfecționării producției, de o mare însemnătate s-au dovedit consfătuirile asupra celor mai importante probleme tehnico-științifice ale economiei industriale și agricole, organizate în întreprinderi pe regiuni și pe ramuri de specialitate.

Legăturile de colaborare între Asociație și sindicate au dus la sprijinirea activității inovatoare în întreprinderi și la ridicarea calificării maiștrilor și muncitorilor. S-au obținut de asemenea rezultate pozitive, în urma asistenței tehnice acordate întreprinderilor pentru rezolvarea problemelor tehnice ridicate de activitatea productivă.

Asociația s-a afirmat ca exponent al opiniei intelectualității tehnice în problemele tehnico-științifice ale economiei naționale. În același timp, stabilind legătura cu asociații similare din străinătate, ea a înlesnit contacte colegiale cu ingineri și tehnicieni din mai multe țări, schimburi de publicații, și aduce un aport tot mai simțit la colaborarea tehnico-științifică internațională.

I

CONGRESUL apreciază activitatea Asociației ca pozitivă.

Congresul însărcinează Consiliul Central A.S.I.T. să dezvolte activitatea de organizare a importantelor forțe creatoare ale inginerilor și tehnicienilor țării, pentru a spori contribuția lor la rezolvarea problemelor tehnico-științifice ale construcției economiei socialiste.

În acest scop, Congresul cere Consiliului Central, filialelor și cercurilor Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor, să-și îndrepte atenția îndeosebi spre introducerea și extinderea tehnicii noi, organizarea științifică a producției, îmbunătățirea pregătirii și a justei folosiri a cadrelor tehnice.

A. CU PRIVIRE LA INTRODUCEREA TEHNICII NOI

1. Să se dezvolte în întreprinderi, cercetarea tehnico-științifică legată de activitatea productivă a acestora. Se recomandă ministerelor și organelor de conducere a întreprinderilor organizarea și dotarea laboratoarelor, astfel încît să se poată face cercetările necesare pe plan local și să se poată urmări calitatea producției.

Secțiile de specialitate din Consiliul Central, filialele și cercurile ASIT, să mobilizeze pe ingineri și tehnicieni pentru introducerea în producție a soluțiilor stabilite de institutele de cercetări tehnico-științifice.

2. Membrii ASIT care lucrează în domeniul proiectării sînt chemați să dea o atenție deosebită folosirii documentației celei mai noi din țară și străinătate, pentru a găsi soluțiile cele mai economice proiectelor din diversele ramuri ale economiei.

Trebuie ca utilajele și construcțiile să aibă greutăți proprii mai mici, să fie mai economice, să asigure randamente mari și să poată fi realizate în termen cît mai scurt.

În scopul micșorării greutății utilajelor și agregatelor pentru industrie, construcție, transporturi și agricultură, cît și în vederea unei raționale utilizări a metalului, să se studieze posibilitățile utilizării pe scară cît mai largă a laminatelor adecvate din oțeluri de calitate, a metalelor ușoare și a maselor plastice, ca înlocuitori de metale. În construcție să se folosească materiale cu greutăți specifice mici, elemente de construcție prefabricate, iar spațiul construit să fie folosit la maximum.

Să se dea toată atenția tipizării, scurtării timpului de proiectare și ieftinirii proiectării.

3. O preocupare deosebită a cercurilor ASIT trebuie să o constituie studierea utilizării raționale a materialelor și energiei în sensul continuei micșorări a consumurilor specifice de materiale, combustibil și energie de toate categoriile, precum și a utilizării cît mai complete a surselor energetice locale.

4. Să se studieze prin secțiile de specialitate și prin cercurile ASIT posibilitățile de modernizare a utilajelor și agregatelor existente în întreprinderi, în scopul eliminării locurilor înguste, creșterii capacităților de producție precum și a îmbunătățirii indicilor de utilizare.

5. În vederea măririi productivității muncii și a micșorării continue a volumului muncilor manuale, secțiile de specialitate și cercurile ASIT să studieze posibilitatea de mecanizare a muncilor grele, a muncilor auxiliare și folosirea cît mai largă a micii mecanizări, apelînd atît la fondurile proprii, cît și la creditele financiare pe termen scurt.

6. Cercurile ASIT din întreprinderi să-și îndrepte atenția și să studieze perfecționarea continuă a tehnologiei în scopul

micșorării consumurilor specifice, a unei mai juste utilizări a materiilor prime și a scăderii continue a prețului de cost. De pildă, să se dea toată atenția metodelor care mărese vitezele de lucru și a acelora care reclamă o pregătire atentă fizico-chimico-mecanică a materiilor prime folosite în diversele procese de producție.

Membrii ASIT să dea toată atenția procedeelor tehnologice moderne, pentru ca acestea să fie introduse cu toată îndrăzneala la locul de muncă.

Este necesar de asemenea să se intensifice controlul tehnic calitativ în scopul îmbunătățirii calității produselor, evitării celor de calitate inferioară și a rebuturilor.

7. Asociația prin secțiile de specialitate să colaboreze cu institutele de cercetări ale Academiei R.P.R. și ale departamentelor cu institutele de învățămînt superior ca și cu celelalte instituții de specialitate din țară și străinătate la folosirea sistematică în diferite ramuri de producție a cuceririlor celor mai noi ale științei și tehnicii, cum sînt izotopii radioactivi, semiconductorii etc.

Asupra acestor probleme Asociația să pună la dispoziția membrilor săi documentația corespunzătoare.

8. Secția Științelor Agricole „I. V. Miciurin" în colaborare și cu sprijinul efectiv al tuturor celorlalte secții de specialitate să găsească cele mai corespunzătoare soluții în vederea ridicării continue a nivelului de mecanizare, electrificare și chimizare a agriculturii, precum și în vederea lichidării deficiențelor în aplicarea integrală a complexului de reguli agrotehnice la toate culturile; pe această bază să contribuie la generalizarea în producție a metodelor agrotehnice celor mai înaintate.

De asemenea, să sprijine soluționarea problemelor pe care le ridică necesitatea extinderii continue a suprafețelor cultivabile prin lucrări de indiguire și de desecare și a ridicării producției la hectar prin irigații, lucrări de prevenire și combatere a eroziunii solului, plantări de perdele forestiere de protecție a culturilor ș.a.

9. Asociația prin toate organizațiile sale trebuie să dea un sprijin puternic dezvoltării mișcării inovatorilor care constituie un stimulent puternic al progresului tehnic.

10. Pe lîngă celelalte forme de activitate, Asociația să dea o mai mare dezvoltare sesiunilor de referate tehnico-științifice în cercuri și filiale pentru problemele locale și în secțiile de specialitate ale Consiliului Central ASIT pentru probleme de interes republican.

B. CU PRIVIRE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI

1. În activitatea Asociației să se pună un accent deosebit pe ridicarea continuă a nivelului activității pentru obținerea unei înalte eficiențe economice a producției.

Asociația trebuie să convingă pe membrii săi, că orice nouă soluție tehnică a unei probleme poate fi considerată bună numai atunci cînd ea răspunde și cerințelor de natură economică. Cercurile ASIT trebuie să lupte pentru ca în activitatea membrilor Asociației să se înrădăcineze această preocupare.

2. Congresul consideră necesar să se înființeze la Consiliul Central și la filiale, comisii permanente de organizare și raționalizare a producției, care să se preocupe de măsurile organizatorice pentru ridicarea productivității muncii precum și de problemele de planificare, evidență, statistică, în scopul îmbunătățirii și simplificării activității în acest domeniu.

3. Secțiile de specialitate să efectueze prin brigăzi de ingineri și tehnicieni anchete tehnice la întreprinderi, pe tema organizării raționale a producției. Rezultatele acestor anchete, prezentate în referate corespunzătoare, să fie supuse dezbaterii în consfătuiri la întreprinderile respective, cu participarea activă și largă a conducerii, a inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi.

În analiza organizării producției se va examina aplicarea justă a sectorizării fabricilor, a fluxurilor tehnologice și de materiale, circulația corectă a produselor între sectoare și evacuarea deșeurilor prin mecanizarea corespunzătoare; de asemenea se va urmări modul cum funcționează legăturile între sectoare și influența lor reciprocă în desfășurarea producției.

4. Cercurile, filialele și secțiile de specialitate ASIT să dea un puternic sprijin la studierea, stabilirea și introducerea în întreprinderi a procedeelor tehnologice corecte, ținînd seama că o normare tehnică justă, din toate punctele de vedere, nu se poate realiza fără o tehnologie bine studiată în prealabil.

5. Cercurile ASIT să studieze posibilitățile și căile pentru o mai deplină utilizare a mașinilor și agregatelor propunînd măsuri atît pentru îmbunătățirea acesteia, cît și pentru îmbunătățirea calității, reducerea prețului de cost și a timpului de execuție a reparațiilor.

6. Cercurile, filialele și secțiile de specialitate ASIT să contribuie în măsură mai largă la studierea cauzelor care împiedică aprovizionarea ritmică tehnico-materială și a mijloacelor de înlăturare a lor, precum și la stabilirea justă a stocurilor normate de materiale în condițiile sporirii vitezei de rotație a fondurilor de rulment și a respectării termenelor de livrare planificate și convenite.

7. Filialele ASIT să acorde sprijinul lor industriei locale și gospodăriei comunale, în vederea lărgirii producției bazate pe resursele locale și a îmbunătățirii serviciilor ce se prestează populației.

8. Pentru organizarea științifică a producției în agricultură, inginerii și tehnicienii să intensifice activitatea pentru dezvoltarea și consolidarea economică și organizatorică a sectorului socialist.

În același scop Congresul recomandă celor în drept:

— să intensifice lucrările de cadastrare și în special lucrările de măsurători în timpul cel mai scurt posibil, mobilizînd în acest scop un număr suficient de cadre tehnice și aplicînd metode noi mai rapide, în ridicările topografice;

— să definitiveze lucrările de zonare a producției agricole, pentru o justă repartizare a culturilor agricole, a speciilor și raselor de animale pe teritoriul țării, precum și pentru aplicarea diferențiată a măsurilor agrotehnice, zootehnice și economice, în funcție de diferite zone naturale și economice, în scopul obținerii producțiilor agricole sporite;

— să continuie organizarea teritoriului agricol și introducerea asolamentelor în întreprinderile din sectorul socialist al agriculturii, în funcție de profilul lor de producție;

— să acorde întreaga atenție organizării științifice a creșterii animalelor, asigurîndu-se în primul rînd baza furajeră necesară.

9. Consiliul Central și filialele ASIT să mobilizeze inginerii și tehnicienii din întreprinderi pentru îmbunătățirea calității și lărgirea sortimentelor pentru export, punîndu-se accentul pe creșterea prestigiului mărcii de fabrică.

10. Folosind condițiile nou create prin măsurile luate pentru lărgirea competințelor sfaturilor populare și conducerilor întreprinderilor, cercurile ASIT în colaborare cu sindicatele trebuie să acționeze pentru aplicarea acestor măsuri împotriva metodelor birocratice de lucru prin care s-ar putea frîna deplina folosire a competințelor acordate.

C. CU PRIVIRE LA ÎMBUNĂTĂȚIREA PREGĂTIRII ȘI A JUSTEI FOLOSIRI A CADRELOR TEHNICE

1. În condițiile actuale ale avîntului rapid al științei și tehnicii mondiale și a necesității introducerii în practică a noilor cuceriri, este necesară o documentare bună și operativă a inginerilor și tehnicienilor privind noile realizări ale gîndirii și creației tehnico-științifice din întreaga lume.

În acest scop este necesară continuarea și perfecționarea calitativă a activității editoriale ASIT. Publicațiile comune ale ministerelor economice și ale ASIT-ului trebuie să popularizeze în mod organizat cele mai bune realizări ale științei și tehnicii din țara noastră, din U.R.S.S., din țările de democrație populară, precum și din celelalte țări.

2. Asociația să organizeze cursuri pentru perfecționarea inginerilor și tehnicienilor, la care să se predea la un înalt nivel cunoștințele din domeniul tehnicii și științei cît și al economiei.

3. Cercurile ASIT în colaborare cu sindicatele să contribuie la ridicarea nivelului tehnic al muncitorilor, maiștrilor și tehnicienilor din întreprinderi, știut fiind că tehnica nouă reclamă nu numai ingineri buni, ci și muncitori, maiștri și tehnicieni bine calificați, conștienți de rolul lor în producție.

4. Asociația să elaboreze propuneri privind buna folosire a cadrelor tehnico-inginerești, în vederea utilizării lor conform cu pregătirea și specializarea lor și nu în munci depărtate de specialitate.

De asemenea, Consiliul Central ASIT să se preocupe de condițiile de muncă și de stimularea materială și morală a inginerilor și tehnicienilor, sezisînd în acest scop organele de stat și sindicale.

5. Cercurile și secțiile de specialitate ASIT să găsească și să folosească metode potrivite pentru instruirea cadrelor de muncitori, tehnicieni și ingineri necesari deservirii instalațiilor automatizate în producție, acolo unde ele se vor realiza, precum și acelora care vor lucra cu izotopi radioactivi în producție.

6. O deosebită atenție în pregătirea de specialitate să se acorde de către Asociație inginerilor și tehnicienilor tineri din industrie, agricultură, construcții și transporturi, care trebuie să devină cadre de nădejde ale economiei naționale, cu o practică bogată, însoțită de o cultură tehnică temeinică.

7. Asociația să elaboreze propuneri pentru ridicarea nivelului de pregătire practică a studenților și a tinerilor ingineri în timpul stagiului lor în producție.

8. Se recomandă ca posturile libere de ingineri din institutele de cercetări, de proiectări, din laboratoare centrale, de la organele centrale din regiuni și capitală, să fie ocupate prin concurs după un stagiu de activitate nemijlocit în producție.

9. Se recomandă ca ASIT, în legătură cu sindicatele și organele competente, să organizeze excursii și călătorii de studii la întreprinderile fruntașe din țară și din străinătate precum și la expozițiile organizate în țară sau străinătate.

II

În VEDEREA realizării sarcinilor importante ale construcției socialiste a economiei patriei noastre pe linia directivelor partidului și guvernului și ținînd seama de discuțiile purtate în acest Congres, răspunderi importante revin corpului nostru tehnic, detașament de frunte al intelectualității populare.

Inginerilor și tehnicienilor din siderurgie și industria constructoare de mașini, le revin sarcini importante în etapa actuală a construcției socialiste în ceea ce privește producția de fonte și oțeluri de calitate superioară și înzestrarea ramurilor economiei naționale cu mașini și utilaje moderne de înaltă productivitate.

Cercurile ASIT și secțiile de specialitate din filiale să colaboreze prin specialiștii lor mineri și siderurgi la îmbunătățirea extracției și pregătirii cărbunilor de coesificare și la ameliorarea calității cocsului metalurgic, ținînd seama de faptul că acest lucru condiționează sporirea producției noastre de oțel.

În acest scop se propune să se studieze oportunitatea înființării inspecției tehnice pentru cărbunii coesificabili.

Inginerilor și tehnicienilor din industria energetică le revine sarcina să devanseze dezvoltarea capacității de producție de energie față de dezvoltarea altor ramuri ale economiei. Să se dea atenție folosirii la maximum a resurselor hidroenergetice din țara noastră.

Inginerii și tehnicienii din industria extractivă să folosească la maximum utilajul minier, să ușureze prin mecanizare munca minerilor și să mărească sistematic productivitatea, în scopul intensificării extracției de minereuri și cărbune.

Inginerii și tehnicienii din ramurile industriei chimice și petrolului, să aducă un aport important în chimizarea petrolului, metanului și a gazelor de sondă, a stufului și a sării, pentruca în etapa următoare să se producă cantități importante de fibre și fire sintetice, mase plastice, îngrășăminte, mijloace de combatere a dăunătorilor în agricultură, celuloză și hîrtie, în scopul dezvoltării celorlalte ramuri ale economiei.

Inginerii și tehnicienii din construcții și industria materialelor de construcție, să depună eforturi pentru a mări volumul și a îmbunătăți calitatea materialelor de construcție, pentru a executa continuu lucrări de bună calitate, mai ieftine, care să fie date în funcție la termen.

Geologilor le revine sarcina ca prin metode moderne de prospecțiuni să contribuie neîncetat la sporirea rezervelor industrializabile de materii prime, petrol, metan, cărbune, minereuri.

Inginerii și tehnicienii din industria bunurilor de larg consum să folosească toate posibilitățile existente pentru a pune la dispoziție oamenilor muncii de la orașe și sate mărfuri mai bune, mai multe și mai ieftine.

Inginerii și tehnicienii din industria lemnului să dea o atenție deosebită obținerii de produse finite și semifinite cît mai valoroase din lemn introducînd metode de industrializare avansată pentru a valorifica complet și a produce rațional și ieftin.

Inginerii și tehnicienii din agricultură și silvicultură să lupte pentru dezvoltarea continuă a acestor ramuri în scopul făuririi unui belșug de produse agroalimentare și de materii prime agricole și silvice, gospodărind mai bine fondurile agricole și forestier.

Inginerilor și tehnicienilor din transporturi le revine sarcina de a moderniza mijloacele de transport și de a asigura circulația normală a mărfurilor și persoanelor în întreaga țară, contribuind astfel la desfășurarea ritmică a proceselor de producție.

Inginerii și tehnicienii din industria locală și sfaturile populare sînt chemați să contribuie la valorificarea cît mai completă și cît mai rațională a resurselor locale, contribuind astfel la creșterea fondului de materii prime și produse finite.

III

PENTRU continua îmbunătățire a muncii Asociației, Consiliul Central va trebui să țină seama de următoarele:

— Activitatea de bază a Asociației desfășurîndu-se în cercurile ASIT, va trebui să se ducă o muncă susținută de întărire continuă a acestora, pentru ca ele să devină ajutoare prețioase în acțiunea de îmbunătățire a activității de producție. Împreună cu organizațiile sindicale, cercurile ASIT să se preocupe de reușita consfătuirilor de producție, să sprijine activitatea cabinetelor tehnice, mișcarea inovatorilor precum și ridicarea nivelului de pregătire tehnică și economică a muncitorilor și maiștrilor.

— Consiliul Central ASIT să asigure o mai bună legătură și colaborare între secțiile sale de specialitate și între diferitele filiale. Pentru rezolvarea unor probleme complexe care interesează mai multe ramuri economice Consiliul Central poate organiza comisii de specialiști din sînul secțiilor de specialitate de la Consiliul Central și de la filiale, cu caracter temporar sau permanent, care să studieze și să găsească soluții complete ce vor fi propuse organelor competente.

— În scopul ridicării continue a nivelului profesional al inginerilor și tehnicienilor și în scopul strîngerii legăturilor personale și a cunoașterii reciproce, Consiliul Central ASIT va lua măsuri pentru organizarea Casei Inginerului și Tehnicianului în București și alte centre.

— În vederea stimulării membrilor ASIT, se vor organiza concursuri cu premii pentru soluționarea unor probleme tehnice și economice de o importanță republicană și regională. În acest scop, Consiliul Central ASIT va face propuneri concrete departamentelor economice și Consiliului Central al Sindicatelor.

— În activitatea lui viitoare, Consiliul Central ASIT să axeze planurile de muncă a secțiilor de specialitate, pe prevederile rezoluțiilor adoptate de delegați în ședințele de lucru pe secții.

*

CONGRESUL al II-lea al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor a dezbătut problemele fundamentale izvorîte din hotărîrile partidului și guvernului, care stau în fața intelectualității tehnice din țara noastră, și a stabilit măsuri pentru îndeplinirea lor.

Inginerii și tehnicienii se angajează ca alături de întregul popor muncitor, să lupte și mai hotărît pentru traducerea în viață a programului de dezvoltare a economiei socialiste, în scopul ridicării nivelului de trai al oamenilor muncii din patria noastră

Inginerii și tehnicienii își vor intensifica eforturile pentru folosirea tuturor cuceririlor tehnico-științifice, în scopul perfecționării continue a producției industriale și agricole.

Al II-lea Congres al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor cheamă întreaga intelectualitate tehnico-științifică din patria noastră să muncească fără preget pentru aplicarea în practică a hotărîrilor adoptate, și să lupte neobosiți pentru întărirea păcii în lume, pentru stabilirea unei înțelegeri depline între toate popoarele.

CONSILIUL CENTRAL ALES LA CEL DE AL II-LEA CONGRES A.S.I.T.

29 MAI — 1 IUNIE 1957

BIROUL CONSILIULUI CENTRAL A. S. I. T.

Acad. prof. ing. **Profiri Nicolae** — *Președinte*
Prof. ing. **Atanasiu Constantin** — *Vicepreședinte*
Prof. dr. ing. **Bălan Ștefan** — *Vicepreședinte*
Prof. dr. ing. **Nădășan Ștefan** — *Vicepreședinte*
Prof. ing. **Priadcencu Alexandru** — *Vicepreședinte*
Ing. **Rusu Oliviu** — *Primsecretar*
Ing. **Negoiță Constantin** — *Secretar*
Acad. prof. ing. **Carafoli Elie** — Membru Birou
Prof. dr. ing. **Crișan Silviu** — Membru Birou
Chim. **Drîmuș Iosif** — Membru Birou
Prof. ing. **Grosu Ion** — Membru Birou
Ing. **Iliescu Mircea** — Membru Birou
Ing. **Mihai Marin** — Membru Birou
Popescu-Doreanu Nicolae — Membru Birou
Prof. dr. ing. **Răduleț Remus** — Membru Birou
Prof. ing. **Romanovici Alexandru** — Birou
Stănescu Gheorghe — Membru Birou
Prof. dr. ing. **Tănăsescu Tudor** — Membru Birou

DIN CONSILIU FAC PARTE:

Ing. *Andrași Iuliu*
Ing. *Avram Constantin*
Ing. *Biță Constantin*
Birligiu Nicolae
Ing. *Bogdan Radu*
Ing. *Boțan Nicolae*
Ing. *Brudașcă Vasile*
Ing. *Cahu Gelu*
Ing. *Chiriță Constantin*
Ing. *Chirițescu Alexandru*
Ing. *Gh. Constantinescu*
Ing. *N. Constantinescu*
Ing. *Covalschi Traian*
Ing. *Covaci Gheorghe*
Ing. *Croicu Dumitru*
Ing. *Curievici Ion*
Ing. *Divo Ion*
Ing. *Drăgan Gheorghe*
Dragnea Emilian
Ing. *Drogeanu Nicolae*
Ing. *N. Dumitrescu*
Ing. *Eliade Dinu*
Ing. *Filipovoci Jiva*
Ing. *Florescu Ion*
Ing. *Florescu Mihail*
Acad. *I. S. Gheorghiu*
Ing. *Gheorghiu M. I.*
Ing. *Halunga Emil*
Ing. *Hodoh Nicolae*
Ing. *Horvath Atila*
Ing. *Horvath Ladislau*
Ing. *Iancu Horațiu*
Geolog *Ianovici Virgil*
Acad. *Gh. Ionescu-Sisești*
Ing. *Ionuț Vasile*
Ing. *Koncz Elena*
Lascu Ilie
Ing. *Lubenescu Dan*
Ing. *Luca Iacob*
Ing. *Lupu Petre*
Ing. *C. Macarovici*
Ing. *Manase Albert*
Ing. *Manoliu Mihai*
Acad. *Micloși Cornel*
Militaru Nicolae
Ing. *Dumitru Moțoc*
Ing. *Negrescu Traian*
Acad. *C. D. Nenițescu*
Ing. *Nica Teodor*
Ing. *Niculescu Ion*
Ing. *Nisipeanu Ilie*
Ing. *Petrescu Gheorghe*
Ing. *Racoviță René*
Ing. *Rașeev Sergiu*
Ing. *Rigani Zoe*
Ing. *Roman Petre*
Ing. *Roth Ștefan*
Ing. *Rusanovschi Valeriu*
Ing. *Sîrbescu Ion*
Ing. *Stancu Marin*
Ing. *Stănescu Dumitru*
Ing. *Stoenescu Valeriu*
Ing. *Stoica Marius*
Stuparu Ion
Ing. *Tiberiu Ion*
Ing. *Ulcenco Nichita*
Ing. *Vanci Gheorghe*
Ing. *Vișoiu Ion*

CROMATOGRAFIA GAZELOR

NOTA I-a

Ing. L. ESAYAN și ing. MARIANA ESAYAN

Generalități

METODELE cromatografice de separare și analiză a amestecurilor gazoase sau a vaporilor de lichide ușor volatile sînt întrebuințate în scopuri analitice și, într-o măsură mai redusă, în scopuri preparative.

Întrebuințarea acestor metode în scopuri preparative constă în obținerea de concentrate prin separări repetate, iar aplicarea lor la analiza amestecurilor de gaze și vapori rezolvă în mod simplu problema analizei amestecurilor care sînt greu, sau chiar imposibil de analizat, prin alte metode. Într-adevăr, prin separarea în componenți se evită dificultatea aplicării metodelor clasice de analiză la amestecuri multicomponente, aceste metode fiind laborioase și cîte odată chiar ineficace, mai ales la amestecurile formate din substanțe organice de constituție apropiată. După separare, componenții se pot identifica cu mijloacele obișnuite ale metodelor fizice sau chimice de analiză. De multe ori nu se mai recurge la aceste metode, pentru că timpul de reținere în coloană a unui component caracterizează univoc componentul respectiv. În cazul amestecurilor de compoziție cunoscută, dozarea substanțelor se face direct pe curba de înregistrare a detectorului în urma unei etalonări.

Metodele de separare prin cromatografie se caracterizează prin posibilitatea efectuării unor separări rapide și înaintate : 1 000 — 1 500 talere teoretice pe metru arată superioritatea indiscutabilă asupra distilării analitice. Eroarea obișnuită a acestor analize este de 1—2% putînd în multe cazuri să coboare chiar sub 1%, unele gaze pot fi dozate în concentrații sub 0,01%. Pe de altă parte, aparatura necesară este relativ simplă și în cele mai multe cazuri, la sfîrșitul unei analize, coloana este gata, fără nici o altă pregătire, pentru analiza următoare. Cu alte cuvinte, umplutura coloanei poate fi întrebuințată la un număr foarte mare de încercări.

Metodele de analiză a gazelor și vaporilor bazate pe adsorbție și absorbție în lichide impregnate pe suporți solizi, pot fi grupate în felul următor :

- **A. Metode cromatografice**
  - 1. *Developare prin eluare*
    - — adsorbție
    - — repartiție gaz-lichid (absorbție)
    - — metodă combinată
    - — termocromatografie
  - 2. *Developare prin dislocuire*
  - 3. *Analiza frontală*

În cele ce urmează vor fi definite pe scurt aceste metode indicîndu-se în cîteva cuvinte principiul fiecăreia.

A. METODELE CROMATOGRAFICE

Se bazează pe echilibrele repetate care se stabilesc între o fază gazoasă care se mișcă și o fază statică solidă (adsorbție) sau lichidă (absorbție).

Metodele cromatografice comportă două faze de lucru : „aplicarea probei pe coloană" și „developarea cromatogramei" urmată de vehicularea componenților.

Cele trei tehnici cromatografice reprezintă trei posibilități diferite de efectuare a developării.

1. *Cromatografia cu developare prin eluare.* O probă din amestecul de analizat se aplică în partea superioară a coloanei de adsorbție și este apoi transportată prin coloană într-un curent de un gaz practic neadsorbabil. Acesta provoacă separarea și eșalonarea componenților în coloană, purtînd cu el succesiv fracțiunile rezultate. Concentrația efluentului se înregistrează în funcție de timp, cu ajutorul unei metode fizice sau chimice (celula de conductibilitate termică, titrare etc).

Fracționarea constă într-o serie de adsorbții și desorbții repetate, prin care componenții mai adsorbabili înlocuiesc pe cei mai puțin adsorbabili. Aceștia din urmă se deplasează cu viteze mai mari ca primii, și, în cazul cînd coloana este suficient de lungă, se obține în cele din urmă separarea amestecului în componenți puri, care apar la ieșirea din coloană în ordinea crescătoare a adsorbabilității lor.

Separarea se poate efectua în coloane de adsorbție printr-un proces de distribuție la nivelul interfeței gaz-solid, în coloane de absorbție, printr-un proces de repartiție gaz-lichid, care se realizează prin interfața dintre gaze și un lichid greu volatil impregnat pe un suport, sau printr-o metodă combinată de absorbție și adsorbție. În termocromatografie se combină efectul eluentului cu desorbția termică realizată prin mișcarea unei surse de încălzire exterioară de-a lungul coloanei, în același sens cu eluentul. În cîmpul de temperatură produs de acțiunea simultană a cuptorului și a eluentului, acesta din urmă

- **B. Alte metode**
  - 1. *Adsorbția sau desorbția fracționată prin creșterea temperaturii*
  - 2. *Sita moleculară*

așază componenții și le asigură înaintarea cu o viteză comună, egală cu viteza de înaintare a cuptorului.

2. *Cromatografia cu developare prin dislocuire.* Amestecul de analizat este adsorbit într-o zonă îngustă în partea superioară a coloanei de adsorbant, apoi este împins prin coloană cu ajutorul unui gaz inert în care există vaporii unei substanțe capabile să dislocuiască oricare din componenții amestecului. Adsorbantul are deci față de dislocuitor o capacitate de adsorbție mai mare decît pentru oricare din constituenții amestecului. Aceștia din urmă sînt purtați în lungul coloanei de un curent de inert, în care au o concentrație constantă. Fiecare component formează în coloană o bandă de concentrație constantă și, părăsind coloana, produce o treaptă în înregistrările detectorului montat la ieșirea din sistem.

3. *Analiza frontală.* Proba se introduce continuu în coloană la o concentrație constantă, într-un curent de un gaz practic neadsorbabil. Componenții probei apar succesiv în efluent și continuă să treacă tot timpul după apariția lor. În felul acesta, efluentul se apropie treptat de compoziția influentului, pentru ca în cele din urmă să devină identic cu acesta. Deoarece concentrația fiecărui amestec care trece este constantă în timp, diagrama conc. $= f$ (timp) înregistrată de detectorul montat la ieșirea din coloană, arată o succesiune de trepte, al căror număr este egal cu numărul componenților prezenți în probă.

Pentru o mai ușoară înțelegere a fenomenului, cromatografia trebuie privită, din punct de vedere al mecanismului procesului, ca o adsorbție sau absorbție în contracurent. Deși coloana de adsorbant este imobilă și numai fluidul de analizat este în mișcare, între adsorbant și fluid există totuși o mișcare relativă, în direcții opuse. Existența acestei mișcări explică eficacitatea metodelor cromatografice. Ținînd seama de faptul că fenomenul se bazează pe un proces de distribuție (în care adsorbatul se distribuie între o fază fluidă și suprafața unui solid sau lichid) cromatografia trebuie încadrată între celelalte procese de distribuție, ca distilarea fracționată, extracția lichid-lichid în contracurent etc, care își datoresc superioritatea ca procese de separare, tocmai efectului de contracurent.

B. ALTE METODE

1. *Desorbție fracționată prin creșterea temperaturii.* Fenomenul adsorbției gazelor pe solide este însoțit de o scădere a tensiunii de vapori a gazului adsorbit. Există anumite condiții și un anumit domeniu de temperatură în care efectul de scădere a tensiunii de vapori poate merge pînă la micșorarea sub limite măsurabile a tensiunii de vapori a gazului respectiv. În cazul unui amestec de gaze, temperaturile la care tensiunile de vapori devin practic nule, diferă apreciabil de la un constituent al amestecului la altul și constituie o bază pentru separarea amestecului în componenți prin efectuarea adsorbției, respectiv desorbției amestecului, la temperaturi succesiv coborîte sau mărite.

2. *Sita moleculară.* Principiul separării se bazează pe diferențierea vitezelor de adsorbție pe adsorbanții de tipul sitei moleculare.

Lucrarea de față are ca scop să prezinte rezultatele calitative obținute prin metoda adsorbției urmată de eluare. În același timp, ea caută să dea celor ce ar dori să-și însușească această tehnică, elementele necesare reproducerii aparaturii folosite.

CROMATOGRAFIA DE GAZE CU DEVELOPARE PRIN ELUARE

Adsorție și eluare

Principiul metodei. Amestecul de analizat este introdus în coloana de adsorbție. Componenții adsorbabili ai amestecului se concentrează pe suprafața activă a adsorbantului pînă la atingerea unei stări de echilibru între concentrația fazei gazoase și concentrația fazei adsorbite. Gazul, sărăcit în componenți adsorbabili, își continuă mișcarea prin coloană și depune restul de component adsorbabil pe adsorbantul proaspăt pe care îl întîlnește în cale, pînă la completa sa epuizare. Pe tot traseul, conținutul lui în componenți adsorbabili descrește, concentrația fazei adsorbite fiind permanent corelată de concentrația fazei gazoase prin legile echilibrului de adsorbție. Aceasta este evoluția compoziției unui front de gaz care parcurge coloana. Să urmărim acum fenomenul care are loc pe stratul de adsorbant. Ca un rezultat al faptului că gazul este în mișcare, compoziția fazei adsorbite variază în lungul coloanei de la compoziția de echilibru corespunzătoare amestecului inițial la nivelul intrării acestuia în coloană, pînă la zero la capătul zonei de adsorbție. Din punct de vedere al distribuției în lungul zonei de adsorbție a diferiților componenți ai amestecului, trebuie menționat că se produce un început de separare în funcție de capacitățile relative de adsorbție ale acestuia. Aceasta din cauză că în competiția pentru suprafața adsorbantului, substanța mai puternic adsorbită deplasează pe cea mai puțin adsorbită, iar aceasta din urmă este reținută abia într-o porțiune următoare a coloanei, unde substanța cu capacitate mare de adsorbție nu există sau este atît de diluată încît efectul de deplasare nu mai este marcant. Această primă fază a analizei cromatografice se termină în momentul în care toată substanța adsorbabilă a trecut pe adsorbant, ceea ce în limbajul de specialitate se cheamă aplicarea substanței pe coloană și are drept rezultat formarea zonei mixte de adsorbție. Scopul fazei următoare a procesului este separarea substanțelor adsorbite în zone individuale și distincte printr-o operație de developare a cromatogramei.

Pentru aceasta, se introduce în coloană imediat în continuare cu amestecul de analizat, un curent de gaz practic neadsorbabil — eluentul. (În practica obişnuită se introduce de fapt proba într-un curent de eluent în funcţiune). Eluentul proaspăt venind în contact cu zona mixtă, culege printr-un proces de desorbţie, substanţele adsorbite, sărăcind în felul acesta adsorbantul. Trecînd, în mişcarea sa în lungul zonei mixte, peste alte regiuni de adsorbant saturat, procesul de desorbţie pe care îl provoacă continuă pînă cînd la o cotă oarecare a zonei, concentraţia sa în component desorbit devine maximă. De acum înainte, concentraţia eluentului în acest component începe să scadă, în urma unui proces invers deoarece concentraţia în faza gazoasă este acum mai mare decît concentraţia de echilibru corespunzătoare fazei adsorbite. Întrucît la capătul zonei mixte eluentul întîlneşte adsorbant proaspăt, procesul său de sărăcire în component adsorbabil merge pînă la completa sa epuizare. Eluentul intră deci în coloană liber de adsorbat, se încarcă cu adsorbat în lungul zonei pînă ce atinge o concentraţie maximă, revenind apoi la concentraţia zero după ce a transportat adsorbantul într-o secţiune următoare a coloanei.

Viteza cu care zona unui component se mişcă prin coloană depinde atît de viteza de curgere a eluentului, cît şi de intensitatea forţelor de adsorbţie pentru diferiţii componenţi adsorbabili. Baza procesului de separare o constituie tocmai diferenţierea componenţilor amestecului de analizat din punct de vedere al vitezei de migrare prin coloană, în funcţie de capacităţile lor relative de adsorbţie, factorul viteza de curgere a eluentului fiind comun şi constant. Dacă condiţiile sînt favorabile, zonele diferiţilor componenţi, suprapuse iniţial în zona mixtă se despart pînă la completa lor separare. În acest stadiu cromatograma este developată. Dacă se continuă introducerea eluentului în coloană fără să mai existe adsorbant proaspăt la dispoziţie, eluentul scoate pe rînd din coloană toţi componenţii în ordinea inversă în care s-au aşezat zonele în lungul coloanei, adică în ordinea crescătoare a adsorbabilităţii lor. Concentraţia fiecărui component în eluent variază cu timpul, după o funcţie care trece prin punctul de concentraţie egală cu zero, creşte pînă la atingerea unui maxim, apoi descreşte şi se reîntoarce la zero. Reprezentarea grafică a acestei funcţii duce la o curbă care prezintă un maxim — maxim de eluare. Dacă se întrebuinţează o celulă de conductibilitate termică, se utilizează diferenţa de conductibilitate termică care se stabileşte între eluentul pur, care trece prin una din camere şi eluentul încărcat cu componentul respectiv în cealaltă cameră. Deosebirea de conductibilitate termică provoacă o deosebire de conductibilitate electrică prin schimbarea temperaturii firului de măsură. Variaţia rezistenţei electrice dezechilibrează puntea Wheatstone din care fac parte firul etalon şi cel de măsură, iar dezechilibrul acesta provoacă un curent electric mai mult sau mai puţin proporţional cu concentraţia componentului.

APARATURA

În fig. 1 este redată aparatura întrebuinţată. Aceasta se compune din patru grupuri de aparate cu funcţiuni distincte :

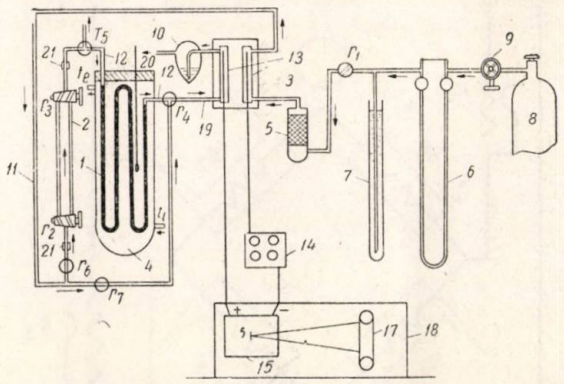


Fig. 1. Schema generală de montaj

1 — Coloana cromatografică ; *2* — recipientul pentru probe; 3 — celula de conductibilitate termică ; *4* — vas cu apă caldă ;*5* — vas uscător cu clorură de calciu ; *6* — fluometru Riesenfeld ; *7* — manostat cu apă ; *8* — butelie cu azot ; *9* — ventil ; *10* — barboteur ; *11* — drumul eluentului etalon ;*12* — vată de sticlă ; *13* — camerele celulei ; de comparaţie şi de măsură ; *14* — cutie cu rezistenţe ; *15* — galvanometru cu spot luminos ; *16* — oglinda galvanometrului ; *17* — hîrtia sensibilă rulantă ; *18* — cutie obscură ; *19* — capilar metalic ; *20* — termometru ; t_1, t_2 — intrarea, respectiv ieşirea apei calde de la termostatul Höpler ; *21* — legături de cauciuc.

1. *Coloana cromatografică cu anexele sale.* Coloana cromatografică *1* este constituită dintr-un tub de sticlă de circa 110 cm lungime şi cu un diametru interior de 0,4 cm. Tubul este îndoit în formă de *W* pentru a ocupa un spaţiu mic şi este umplut cu cărbune activ (tip desbenzinare, granulat) măcinat şi cernut, reţinîndu-se fracţiunea 0,4—0,5 mm. Întreg tubul este termostatat într-un vas cu apă caldă în circulaţie *4* furnizată de un termostat Höpler. Un termometru *20* indică temperatura efectivă de lucru. Proba de gaz se ia în recipientul pentru probe *2* confecţionat din două robinete cu trei căi sudate între ele. Aceste robinete permit întrebuinţarea alternativă a celor două tuburi ca recipiente pentru probe. Robinetul cu trei căi r_5 serveşte la purjarea căii libere ; robinetele r_4, r_6 şi r_7, servesc la izolarea coloanei sau la introducerea eluentului direct în camera de măsură a celulei.

2. *Celula de conductibilitate termică* este o celulă adaptată de la un aparat automat pentru analiza bioxidului de carbon. Schema legăturilor electrice este arătată în fig. 2. Rezistenţele sensibile R_1, R_2, R_3 şi R_4 din fir de platină de 0,05 mm grosime sînt legate în punte Wheatstone. Curentul punţii, care este în acelaşi timp curentul de încălzire al firelor sensibile, este furnizat de un acumulator de 10 V şi reglat prin reostatul R_5 la o valoare fixă indicată

printr-un reper pe cadranul ampermetrului *A*. Dezechilibrul punții este reglat prin reocordul R_7 care schimbă raportul relativ între R_3 și R_4. Cu ajutorul acestui reocord se stabilește punctul de zero al galvanometrului *15* care se conexează la *i*. Reostatul R_6 cît și rezistențele decadice *14* servesc la obținerea unei game mari de sensibilitate.

Camerele celulei sînt legate între ele, două cîte două, prin cîte două canale, constituind

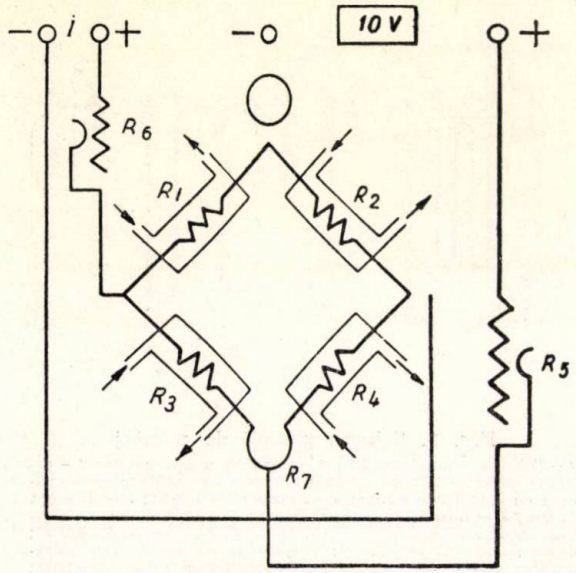


Fig. 2. Schema legăturilor electrice și puntea Wheastone

R_1, R_2, R_3, R_4 — rezistențele de platină din camerele celulei; R_5 — reostat pentru reglarea curentului de încălzire a firelor de platină; R_6 — reostat intern pe circuitul de măsură; R_7 — reostat reocord pentru echilibrarea punții.

spațiul de comparație și spațiul de măsură (fig. 3 și fig. 4). Tipul de celulă este deci combinat

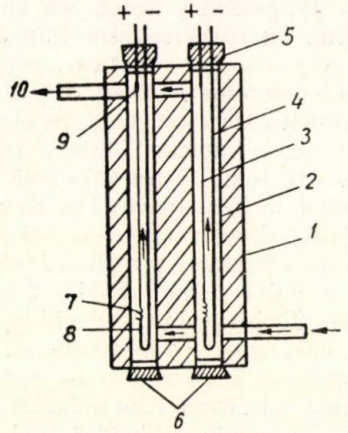


Fig. 3. Celula de conductibilitate termică

1 — bloc de alamă; *2* — camerele celulei; *3* — firul de platină; *4* — suportul de sîrmă rigidă a firului de platină; *5* — dop izolator; *6* — dopuri de cauciuc pentru cercetarea interiorului camerelor; *7* — arcuirea sîrmei de platin *8* — lipituri cu cositor; *9* — intrarea gazului: 10 — ieșirea gazului.

între tipul „curgere prin cameră" și tipul „difuziune-convecție". Dopurile de cauciuc *6* sînt foarte utile pentru inspectarea interiorului camerelor și pentru cercetarea continuității firelor de platin și a lipiturilor de cositor.

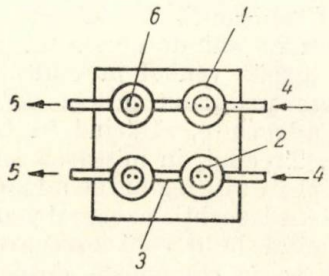


Fig. 4. Celula de conductibilitate termică

1 — camerele celulei; *2* — dop izolator; *3* — canal de comunicație; *4,5* — intrarea respectiv ieșirea gazelor; *6* — blocul de alamă.

3. *Măsurarea și înregistrarea dezechilibrului punții.* Măsurarea se face cu ajutorul galvanometrului cu spot luminos modificat *16* cu sensibilitatea de $9{,}8 \times 10^{-8}$ A/diviz. Spotul galvanometrului a fost transformat într-o linie fină verticală și lăsat să iasă din aparat (prin demontarea scării originale) pe o distanță de circa 12 cm, pînă la înregistratorul fotografic *17*. Acest înregistrator este constituit din partea mecanică a unui milivoltmetru înregistrator prin puncte, modificat. Modificările au constat în schimbarea turației originale și prin crearea unei fante foarte fine orizontale pe toată lățimea benzii hîrtiei fotografice (hîrtie sensibilă de la polarograf lipită pe banda cu găuri a aparatului original). Din intersectarea spotului luminos format dintr-o linie fină verticală cu fanta orizontală a înregistratorului, rezultă un punct luminos a cărui mișcare, compusă cu mișcarea de înaintare a hîrtiei sensibile conduce la înregistrarea fotografică a curbei cromatografice (curba de înregistrare a detectorului).

4. *Aparatura de producere a eluentului*

Eluentul, azot cu puritate ridicată (0,1% oxigen), este furnizat de butelia cu azot comprimat *8*, reglat prin ventilul cu ac *9* și măsurat cu fluometrul tip Riesenfeld *6* foarte sensibil (capilară de termometru). Un manostat *7* asigură aparatura împotriva creșterilor accidentale de presiune. Robinetul r_1 asigură rămînerea azotului în spațiul fluometrului de la o experiență la alta. Umiditatea eluentului este reținută în vasul cu clorură de calciu *5*.

MODUL DE LUCRU

Se deschide drumul azotului care trece prin camerele de comparație a celulei de conductibilitate termică, se închide r_6 și se deschide r_7, iar robinetul r_4 se așază astfel încît drumul spre coloană să fie barat. În felul acesta coloana este ocolită și azotul trece și prin camerele de măsură. Se lasă un timp necesar purjării tubulurii și camerelor și apoi se dă drumul la înregistrarea

fotografică pe hîrtia sensibilă apărînd linia de zero. Luarea probei de gaz în recipientul *2* se face prin scoaterea recipientului pentru probe din legăturile sale de cauciuc *21* şi trecerea gazului de analizat prin unul din cele două tuburi ale recipientului (de exemplu cel din dreapta). După un timp care s-a socotit suficient pentru umplerea acestui tub cu gaz de analizat, se manevrează r_2 şi r_3 astfel încît să se închidă proba de gaz în acest tub. Se montează la loc recipientul, se închide r_7 şi se deschide r_6. Se lasă să se purjeze tubul din stînga al recipientului pentru probe cu eluent, prin r_5, în atmosferă şi apoi se admite curentul de gaz prin coloană, prin manevrarea robinetelor r_4 şi r_5. Azotul trecînd din nou prin camerele de măsură şi de comparaţie se aşteaptă atingerea aceluiaşi reper de zero ca la început. Din acest moment, aparatul este gata pentru începerea analizei care se face prin manevrarea robinetelor r_2 şi r_3 admiţînd eluentul prin tubul cu proba de gaz (tubul din dreapta). Variaţia de presiune datorită manevrării robinetelor provoacă o bruscă şi scurtă deviere a spotului luminos care imprimă pe hîrtia sensibilă un reper foarte util, care marchează momentul începerii analizei. Din acest moment, singura grijă este să se caute a se menţine debitul constant. Componenţii care apar pe rînd în eluent, trec împreună cu acesta în camerele de măsură şi schimbă conductibilitatea termică, provocînd deviaţia spotului luminos.

Rezultatele experimentale

Primele încercări au fost făcute fără înregistrare fotografică, întrebuinţînd galvanometrul nemodificat, spotul luminos căzînd pe scara originală a aparatului. Atît aceste încercări, cît şi cele înregistrate fotografic au fost făcute cu componenţii principali ai gazului rezultat de la cracarea metanului în vederea obţinerii acetilenei, adică hidrogenul, metanul şi acetilena. Acest amestec nu este dintre cele mai comode pentru că este format din gaze care se eşalonează pe o gamă mare de adsorbabilitate şi conductibilitate termică. În tabela de mai jos se dau rezultatele obţinute. Punctul de zero al scării fiind la mijloc, au fost considerate cu minus deviaţiile galvanometrului spre stînga, adică pentru componenţii cu λ mai mic decît λ azotului. Se dau mai jos întîi rezultatele obţinute prin citirea indicaţiilor galvanometrului nemodificat. S-a notat timpul de apariţie, timpul maximului şi deviaţia (în diviziuni ale scării) şi timpul la care galvanometrul revine la zero. La hidrogen şi la metan (din conductă) cu 3 000 Ω în circuitul galvanometrului, spotul iese din scară. În acest caz, au fost notate timpul de apariţie, timpul la care spotul revine în scară şi timpul de revenire la zero. Este de observat că metanul din conductă conţine o impuritate (component necunoscut) a cărui identitate va fi discutată la interpretarea rezultatelor.

Tabela 1

Hidrogenul

(produs într-un aparat Kipp)
La 79,5°C şi cu 3 000Ω în circuitul galvanometrului, hidrogenul iese afară din scară.

	Experienţa nr. 1	2	3
Timpii de			
Apariţie	43″	42″	43″
Revenire în scară	2′ 36″	2′15	2′ 20″
Revenire la zero	4′ 40″	4′17″	4′ 25″
Metanul (de la conductă)			
(79°C 3 000Ω)			
1. **Component necunoscut**			
Apariţia	16″	15″	16″
Deviaţie maximă (Diviz. scării)	−19	−16	−14
Revenire la zero	18″	17″	18″
2. **Metanul**			
Apariţia	2′5″	2′15″	2′15″
Revenire în scară	3′00″	3′14″	3′02″
Revenire la zero	5′15″	5′12″	5′10″

Acetilena

3 000Ω. Variaţia fiind mai lentă ea a putut fi notată şi transpusă sub forma unor diagrame redate în fig. 5;
2 reprezintă curba obţinută la 80°C, iar *3* la 68°C.
Porţiunea 1 reprezintă componentul necunoscut, acelaşi ca la metan. Apariţia acetilenei a fost pusă în evidenţă prin barboteurul cu reactiv Ilosvay.

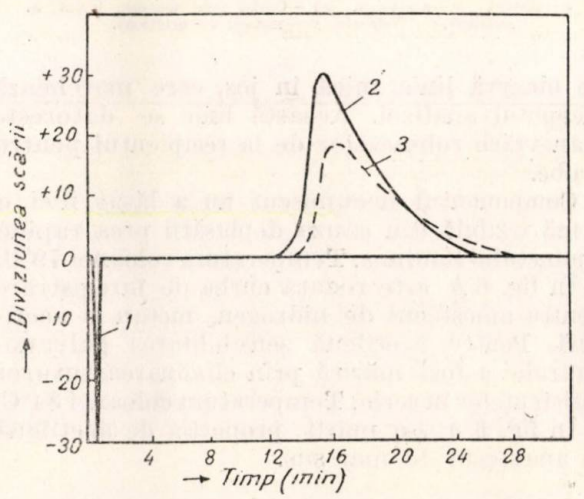


Fig. 5. Influenţa temperaturii asupra eluţiei
1 — component necunoscut (probabil CO_2); *2* — curba de înregistrare pentru acetilenă la 87°C; *3* — curba de înregistrare pentru acetilenă la 68°C.

Amestec de trei părţi egale (vol) de hidrogen, metan şi acetilenă.

79°C, 3 000Ω.

Componentul necunoscut, comun metanului şi acetilenei nu mai apare.

	Experienţa nr. 1	2	3
Hidrogenul			
Apariţia	49″	49″	49″
Maximul afară din scară			
Revenire în scară	2′08″	2′11″	2′00″

În drum spre zero apare metanul

Metanul			
Apariţia	2'22"	2'24"	2'14"
Deviaţie maximă de 70 diviziuni la	2'45"	2'43"	2'50"
Revenire la zero	4'43"	4'40"	4'35"
Acetilena			
Apariţia	12'38"	12'40"	12'18"
Deviaţie maximă de 5,5 diviziuni la	13'25"	13'23"	13'20"
Revenire la zero	16'53"	16'48"	16'40"

Curbele de înregistrare fotografică

S-a înregistrat prin fotografiere în primul rînd curba metanului. Ea este reprezentată în fig. 6.

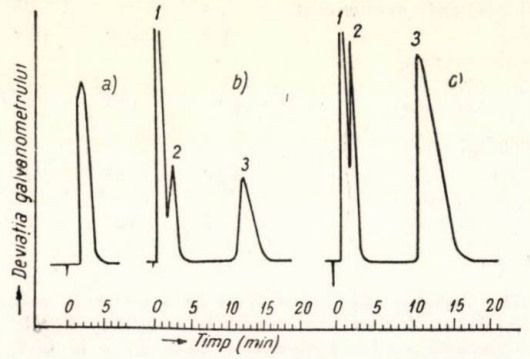


Fig. 6. Curbe de înregistrare obţinute pe cale fotografică (a) — Curba metanului (*b*) — Curba amestecului format din trei părţi (volume) egale de hidrogen, metan şi acetilenă; *1* — hidrogen; *2* — metan; *3* — acetilenă. (c) — Curba unui amestec bogat în acetilenă. *1* — hidrogen; *2* — metan; *3* — acetilenă.

Se observă linia mică în jos, care marchează începutul analizei. Această linie se datoreşte manevrării robinetelor de la recipientul pentru probe.

Componentul necunoscut nu a lăsat nici o urmă vizibilă din cauza deplasării prea rapide a punctului luminos. Temperatura coloanei 79°C.

În fig. 6 *b* este redată curba de înregistrare pentru amestecul de hidrogen, metan şi acetilenă. Pentru acetilenă sensibilitatea galvanometrului a fost mărită prin eliminarea tuturor rezistenţelor în serie. Temperatura coloanei 84°C.

În fig. 6 *c* s-a mărit proporţia de acetilenă în amestecul de mai sus.

Interpretarea rezultatelor

La experienţele prin citirea indicaţiilor galvanometrului nemodificat.

1. Componentul necunoscut este probabil CO_2 pentru că are o conductibilitate mai mică decît a azotului. Dispariţia sa din amestecurile de gaze s-ar datora dizolvării sale în apa de închidere a gazometrului, în care s-a făcut amestecul. Se observă că el este comun metanului şi acetilenei, avînd acelaşi timp de reţinere.

2. Se observă că timpii de apariţie determinaţi pe gaze pure nu sînt identici cu cei din amestec. Acest fapt se datoreşte atît erorilor experimentale, cît şi faptului că nu timpul de apariţie, ci timpul maximului caracterizează o substanţă la debit constant.

La experienţele prin înregistrare fotografică se observă următoarele:

1. Lungimea coloanei nu este suficientă pentru separarea hidrogenului de metan.

2. Curbele au liniile frontale aproape verticale, iar cele posterioare oblice. Acest aspect este caracteristic izotermelor neliniare. Într-adevăr izotermele de adsorbţie ale hidrogenului, metanului şi acetilenei pe cărbunele activ, întrebuinţat, trasat cu ocazia altei lucrări, sînt neliniare, cu concavitatea spre axa presiunilor.

3. Conductibilitatea termică deosebită a hidrogenului îl face să iasă afară din scară, chiar la concentraţii foarte mici şi la sensibilităţi ale galvanometrului de asemenea foarte mici.

Concluzii

Lucrînd prin metoda cromatografică de adsorbţie şi eluare, cu o coloană de adsorbţie de circa 110 cm lungime, cu o umplutură de cărbune activ, au putut fi separate hidrogenul, metanul şi acetilena dintr-un amestec şi înregistrate fotografic curbele lor de eluţie, întrebuinţînd ca detector celula de conductibilitate termică. Scopul lucrării a fost pur calitativ şi anume, să se arate posibilitatea construirii unui aparat cu rezultate reproductibile, cu mijloace obişnuite. Acest scop fiind atins, urmează să se treacă la o serie de perfecţionări şi întregiri necesare analizelor cantitative. În acest scop se are în vedere:

1. Schimbarea coloanei de adsorbţie prin una de repartiţie gaz — lichid de o lungime mai mare, cu dibutilftalat pe suport de cărămidă refractară ca fază staţionară.

2. O reglare fină a debitului de eluent.

3. Introducerea probelor prin injectare cu seringa.

4. Perfecţionarea înregistrării fotografice.

5. Construirea unei punţi Wheatstone după o schemă perfecţionată şi a unei celule complet noi, în vederea înregistrării electrice (eventual cu un amplificator electronic).

Lucrările experimentale au fost efectuate de un colectiv format din L. Esayan, M. Hăngănuţ, St. Vasile şi E. Istrate. Mulţumim tov. ing. A. Huch şi ing. A. Miss pentru sfaturile pe care ni le-au dat şi pentru faptul că ne-au îndrumat pe această cale.

Bibliografie

1. DAN: 77,*3*, 435,8, 1951
2. * * *: Jurnal priklodnoi himii, *5*, 505,11, 1953
3. * * *: Analist, 77, 897,904, 1952
4. * * *: Anal. Chem. 27, 2, 170,4, 1955
5. * * *: Anal. Chem. 28, 3, 303, 1956
6. * * *: Anal. Chem. 28, 9, 1376, 1956
7. * * *: Chem. Tehn. 3, 125, 32, 1956
8. * * *: Chem. et Ind., 6, 527, 1956
9. * * *: Revista de Chimie, nr, 4, 1955.

DESPRE CAUCIUCURI SINTETICE IEFTINE PRIN VALORIFICAREA GAZELOR PETROLIERE

Conf. O. SOLOMON, şi *ing. I. POPESCU*

A. GENERALITĂŢI

Cauciucurile sintetice reprezintă una din cele mai mari realizări ale ştiinţei mondiale din ultimele decenii.

Cauciucurile sintetice au luat naştere prin realizarea ideii de reproducere a proprietăţilor cauciucului natural, fiind stimulate în dezvoltarea lor de mai mulţi factori : politici, economici şi ştiinţifici.

Realizarea tuturor lucrărilor şi crearea unei industrii puternice de cauciuc sintetic — indispensabilă atît dezvoltării economice a unei ţări, cît şi mijloacelor ei de apărare, — a devenit în prezent un fapt împlinit în multe ţări din diferite părţi ale lumii.

Consumul din ce în ce mai mare de cauciuc provocat de progresele industriei şi în special de dezvoltarea industriei de automobile, tractoare şi avioane, a determinat multiple cercetări şi studii pentru găsirea de noi surse de cauciuc, fie prin descoperirea de plante producătoare de cauciuc care pot fi cultivate în ţările cu climă temperată, fie prin obţinerea de produse sintetice—elastomeri— care să înlocuiască în multe domenii de utilizare cauciucul natural.

În U.R.S.S., pentru prima dată în lume, prin lucrările savantului S. V. Lebedev, s-a realizat sinteza cauciucului sintetic pornind de la alcoolul etilic pe calea cea mai scurtă şi s-au pus bazele industriei de cauciuc sintetic, industrie care, pe plan mondial reprezintă astăzi cea mai mare ramură a industriei chimice organice de sinteză.

În mod treptat, prin perfecţionarea procedeelor de polimerizare şi prin utilizarea procedeului de copolimerizare s-a reuşit să se obţină noi sorturi de cauciuc sintetic, care încetul cu încetul au ajuns calitativ şi chiar în multe domenii de utilizare au depăşit cauciucul natural. Calitatea cauciucurilor sintetice se îmbunătăţeşte permanent : prin perfecţionarea procedeelor de fabricaţie sau apariţia altor procedee noi, perfecţionarea utilajului, extinderea bazei de materii prime, analiza şi controlul produselor finite, etc.

În prezent, dezvoltarea ştiinţei şi a tehnicii cauciucului este în plin progres ; mereu apar alte tipuri şi varietăţi de cauciuc sintetic şi de elastomeri potriviţi unor noi întrebuinţări.

Sorturile cele mai frecvente de cauciuc sintetic sînt :

— Cauciucul sintetic copolimer al butadienei cu stiren — (polimerizat la 50°C) cunoscut în U.R.S.S. sub numele de SKS, în S.U.A. de GRS şi în Germania de Buna S ; acest copolimer se cunoaşte sub mai multe forme, diferenţiindu-se după procentul de butadienă şi stiren (conţine de la 10% la 40% stiren). Pe scară mondială cel mai răspîndit este cauciucul SKS 30 ; el constituie cauciucul standard, fiind de o importanţă universală*.

—Cauciucul sintetic obţinut prin polimerizarea butadienei cu sodiu metalic ; acest cauciuc este cunoscut în U.R.S.S. sub denumirea de SK sau SKB, iar în Germania sub numele de Buna numerotat (32, 85, 115) ;

— Cauciucul perbunan (copolimer de butadienă şi nitril acrilic cunoscut sub numele de : SKN în U.R.S.S., GRN în S.U.A. şi Buna N în Germania ; de asemenea se mai cunosc cauciucurile Perbunan extra sau SKNN sau Buna NN ; produsul rezultat din procesul de copolimerizare al butadienei cu nitrilul acrilic în emulsie şi sub presiune este cunoscut sub denumirea de Hycar O. R.

— Cauciucurile policloroprenice sînt polimeri ai cloroprenului ; în U.R.S.S. se cunosc sub numele de Sovpren şi mai nou Sevanit, în R. Cehoslovacă Switpren, în Japonia Mustone, iar în S.U.A. Dupren şi Neopren (E.G.N., GN, GNA, AC, FR, S. etc).

— Polimerii izobutilenei cunoscuţi sub numele de Opanol şi Vistanex (se deosebesc prin greutatea moleculară).

— Cauciucul sintetic butyl sau GRI este un copolimer de izobutilenă 95% şi izopren 5%.

— Tiocoli : cauciucuri pe bază de sulfuri anorganice.

Aceste sorturi sînt în permanenţă dezvoltare prin cercetări care devin din ce în ce mai intense şi care înregistrează an de an succese noi ; astfel printre progresele înregistrate în ultimii ani în domeniul cauciucului sintetic [4] se citează :

— Cauciucul inversat (10% — 30% butadienă şi 90 — 70% stiren) cunoscut sub numele de Duranit 10 şi Duranit 30.

— Cauciucul alfin (un nou tip de Buna numeric), care utilizează drept catalizator : catalizatorii alfini ;

— Cauciucul pe bază de nitrazol (preparat cu ajutorul sărurilor stabilizate de diazoniu) ;

---

* În cele ce urmează utitlizăm pentru cauciucul butadien – stirenic denumirea sovietică SKS.

— Cauciucul rece (polimerizat la circa 5°C cu sisteme Redox) denumit în S.U.A. cold ruber şi crylen în U.R.S.S. SKS — 30 A.

— Cauciucul rece cu ulei denumit oil Extended Rubber Crynol sau Crynol NS în S.U.A., iar Buna OP în Germania.

— Cauciucul sintetic natural (poliizoprenic. Ameripol şi Coral Rubber în S.U.A.

— Cauciucul CSPE (polietilenă clorosulfonată) pe bază de polietilenă tratată cu clorură de sulfuril şi alţi cîţiva agenţi. Acest cauciuc este cunoscut sub numele de Hypalon.

Dintre toate tipurile de cauciuc enumerate mai sus şi care nu reprezintă decît o parte din tipurile cunoscute, cauciucul rece obţinut prin copolimerizare la 5°C utilizînd sisteme Redox, marchează în zilele noastre unul din rezultatele cele mai de seamă înregistrate de chimia cauciucului sintetic după cel de al doilea război mondial. Faţă de tipurile de cauciuc sintetic anterioare acest tip oferă avantaje remarcabile : astfel, dacă luăm dintre tipurile de cauciuc rece, cauciucul rece plastificat cu ulei [11,17 bis, 28], constatăm că acesta se prelucrează uşor (conţinutul înalt de uleiuri — ajunge pînă la 45—50% —joacă rolul de plastifiant); contribuie prin adausul de uleiuri la mărimea productivităţii fabricilor de cauciuc; de asemenea cauciucul rece plastifiat cu ulei este mai ieftin decît cauciucul rece neplastifiat sau cauciucul standard butadienstirenic (tabela 1).

Tabela 1 [17 bis]

Preţul cauciucului SKS cu ulei

Tipul de cauciuc cu ulei	Preţul în cenţi/lb	Tipul cauciuc.	Preţul în cenţi/lb	Observaţii
GRS 1703	19,50	GRS 1709	17,75	
GRS 1704	19,25	GRS 1710	17,75	
GRS 1705	19,25	GRS 1711	17,75	
GRS 1706	19,25	GRS 1712	17,75	
GRS 1707	18,00	GRS 1801	16,75	
GRS 1708	17,00			
Preţul GRS Standard este de 23 centi/lb				

Cauciucul rece plastifiat cu ulei prezintă o rezistenţă la uzură prin frecare cu 50% mai mare decît a cauciucului SKS obişnuit (polimerizat la 50°C); rezistenţa la flexiune şi la sfîşiere este de asemenea mult mai mare şi devine comparabilă cu a cauciucului natural, etc.

Cauciucul SKS rece plastifiat cu ulei preocupă astăzi pe cercetătorii din toate ţările; el ocupă peste 40% din producţia de cauciuc sintetic SKS rece din S.U.A.

Dinamica producţiei de monomer şi a cauciucului sintetic pe scară largă mondială

În cursul ultimilor ani, atît producţia cît şi consumul de cauciuc sintetic a crescut considerabil pe piaţa mondială (diagrama 1, fără U.R.S.S.)*) [4, 22, 23, 46]. Această creştere a producţiei de cauciuc sintetic se datoreşte fie progreselor înregistrate în tehnologia fabricării cauciucului sintetic şi a extinderii bazei de materii prime, care au condus pe de o parte la îmbunătăţirea calităţii lui, iar pe de altă parte la scăderea sensibilă a preţului de cost, fie lărgirii domeniului de utilizare atît pentru monomeri, cît şi pentru produsul finit.

În tabela 2 se arată principalele caracteristici ale diferitelor tipuri de cauciuc sintetic folosit în industrie comparativ cu cauciucul natural.

Dinamica producţiei de butadienă şi stiren depăşeşte astăzi pe aceea a producţiei de cauciuc sintetic, ca urmare a utilizării lor la obţinerea de noi produse; astfel butadiena se utilizează din ce în ce mai mult la prepararea acidului adipic necesar fabricării nylon-ului, acizilor

*) Din datele statistice publicate în literatura de specialitate, rezultă că în 1954 s-au produs şi consumat, în lume, circa 2,9 mil. t/an cauciuc natural + cauciuc sintetic, iar în anul 1955 3,4 mil t/an. Această creştere de 15% a producţiei de cauciuc (natural + sintetic) în anul 1955 faţă de 1954, se datoreşte în mare măsură creşterii producţiei de cauciuc sintetic, care în 1955 a ajuns la 1,5 mil. t/an faţă de 1,1 mil. t/an în 1945, adică o creştere de 33%; în acelaşi timp se observă o creştere neînsemnată a producţiei de cauciuc natural (care echivalează cu o stagnare) de la 1,8 mil. t/an în 1954 la 1,9 mil. t/an în 1955, adică o creştere de 6%.

Pentru anul 1956 producţia mondială de cauciuc sintetic a atins cifra de 1,8 mil. t/an, adică a crescut cu 64% faţă de 1954 şi cu 20% faţă de 1955; această arată că la finele anului 1956 producţia de cauciuc sintetic a atins nivelul producţiei de cauciuc natural care în 1956 a marcat o neînsemnată descreştere (1,88 mil. t/an) în 1956 faţă de 1,95 mil. t/an în 1955).

Pentru următorii 4 ani se prevede o creştere a producţiei de cauciuc sintetic pe scara mondială de 46% faţă de 1955 şi 22% faţă de 1956, ajungînd astfel în 1960 producţia de circa 2,2 mil. t/an cauciuc sintetic de diverse tipuri. Această creştere însemnată a producţiei de cauciuc sintetic se va face pe seama noilor uzine ce se vor da în funcţiune în : U.R.S.S R.P. Polonă, R.P. Chineză, R. P. Romînă, Italia, R.F. Germană, Anglia, Franţa, S.U.A. etc.

În tabela de mai jos, este redată dinamica producţiei mondiale de cauciuc sintetic (inclusiv ţările socialiste) între anii 1938—1956.

Producţia mondială de cauciuc sintetic (1000 tm. [46]

Nr. crt.	Ţara producătoare	1938	1953	1954	1955	1956
1	S.U.A.	1	861	633	986	—
2	Canada	—	82	88	106	—
3	America de nord total :		1	943	721	1 092
4	R.F. Germania	—	6	7	11	—
5	Europa occidentală total :	—	6	7	11	—
6	Total Vest : (3+5)	1	949	728	1 103	1 306
7	U.R.S.S.	86	300	330	370	—
8	R.D.G.	5	67	70	70	—
9	Producţia ţărilor socialiste (7+8)	91	367	400	440	500
10	Producţia mondială de C.S. TOTAL (6+9)	92	1 316	1 128	1 543	1 806

Tabela 2 [47]

Proprietăţile şi identificarea celor mai importante tipuri de cauciuc natural şi sintetic

	Cauciuc natural	Buna S_3	Buna SS	Perbunan	Perbunan extra	Igelit	Tioplaste
Aspect în stare brută	Foi afumate sau crep (baloturi sau foi)	Fărămituri sau foi, galben pînă la brun-roşu				Foi groase, foi subţiri, bucăţi, pastă, pulbere, tari sau moi după conţinutul de plastifiant	Foi destul de dure, verde-gălbui
Denumirea ştiinţifică	Poliizopren natural	Copolimer butadienă-stiren Proporţie 70 : 30	60 : 40	Copolimer butadienă nitril acrilic 70 : 30	60 : 40	Clorură de polivinil	Produse organice de condensare, conţinînd sulf
Greutatea specifică	0,92	0,93	0,97	0,95	0,97	Fără plastifiant 1,38	Circa 1,5
Încercarea de ardere	Mitos Reziduu de obicei unsuros	Miros reziduu de obicei negru carbonizat neunsuros				Nu arde singur	Miros puternic de compuşi ai sulfului
Elasticitatea unui amestec-martor cu 1 % sulf fără ingrediente	75 — 80 %	60 ~ 70 %	40 — 50 %	60 — 70 %	40 — 50 %	Nu este vulcanizabil	Altă alcătuire a reţelei 25 — 30 %
Rezistenţa la rupere a aceluiaşi amestec	Peste 180 kg/cm²	sub 50 kg/cm²				Termo plastic	Sub 50 kg/cm²
Îmbibarea în benzină după 24 ore	Puternică	Puternică	Puternică	Slabă	Slabă	Fără plastifiant lipseşte complet, în caz contrar conf. felului şi cantităţii plastifiantului	Lipsă
Îmbibarea în C_6H_6 după 24 ore	Puternică	Puternică	Puternică	Destul de puternică	Destul de puternică	Destul de puternică	Slabă

bibazici (pentru lubrefianţi sintetici), plastifianţi pentru polimeri, mase plastice pe bază de izocianaţi, etc.

De asemenea, butadiena se utilizează pentru prepararea copolimerilor cu stiren. Stirenul se

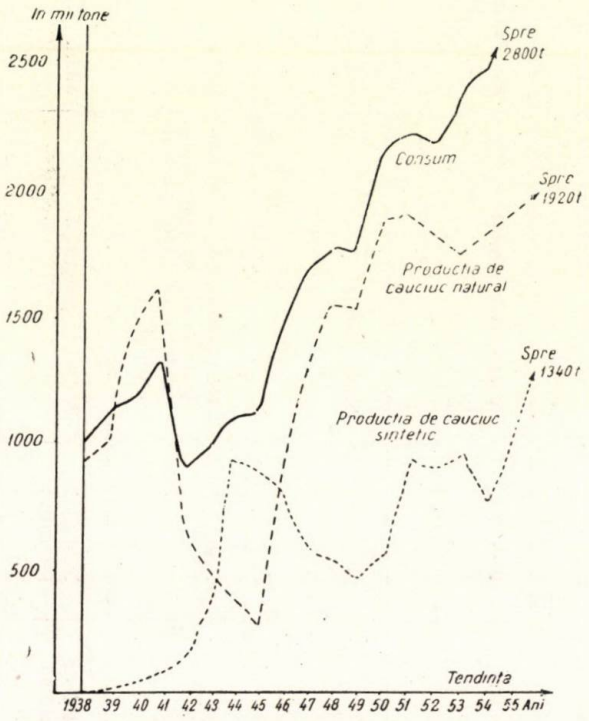


Fig. 1. Producţia şi consumul de cauciuc natural şi sintetic (fără U.R.S.S.) [4]

utilizează la prepararea cauciucului SKS şi din ce în ce mai mult pentru prepararea polistirenului. Această masă plastică, polistirenul, se răspîndeşte tot mai mult datorită rezistenţei sale excelente la deformare, proprietăţilor electrice bune, uşurinţei la turnare, are o greutate specifică mică şi un preţ de cost mai avantajos decît celelalte materiale termoplastice. (Preţul de cost al maselor plastice polistirenice este cu circa 25% mai ieftin decît masele plastice acrilice) [1].

Scurtă privire asupra preţului de cost al cauciucului sintetic SKS

Odată cu îmbunătăţirea calităţii cauciucului sintetic, s-a reuşit să se micşoreze — prin lărgirea bazei de materii prime — şi preţul de cost al monomerilor de bază, butadienă şi stiren, ceea ce a consdus la o micşorare sensibilă a preţului de cost al cauciucului SKS, care pe plan mondial a scăzut cu circa 10—15% faţă de preţul cauciucului natural.

Preţul butadienei depinde în mod hotărîtor de preţul de cost al monomerilor, iar preţul acestora este mult influenţat de preţul materiilor prime. Astfel, în cazul butadienei care utilizează ca materie primă butilenele, 55% din preţul de cost se datoreşte preţului acestora, iar în ceea ce priveşte celălalt monomer stirenul, 60% din preţul său se datoreşte benzenului. Din aceste motive, rezervele de materii prime pentru fabricarea monomerilor butadienă şi stiren, hotărăsc ca amplasarea uzinelor de cauciuc sintetic SKS să se facă în imediata apropriere a sursei de materii prime — aceasta devenind un factor economic hotărîtor (exemplu : în preajma rafinăriilor de petrol).

Studiul dinamicii preţului de cost al producţiei în S.U.A. comparativ în 1954, faţă de 1944, în cenţi/lb, pentru butadienă stiren şi cauciucul GRS , se prezintă astfel :

Tabela 3 [1]

	1944	1954	% 1954/1944
Butadienă din petrol	23,26	10,72	46
Stiren	11,32	8,68	77
Cauciucul G.R.S. . . .	38,27	20,35	53

Se vede deci că, preţul de cost al butadienei din petrol a fost redus în 1954 faţă de anul 1944 cu 54%, al stirenului cu 23% şi al cauciucului GRS cu 47%.

Este foarte important să analizăm şi structura preţului de cost al producţiei şi de vînzare atît pentru cauciucul sintetic, cît şi pentru monomerul cel mai scump, butadiena. Această analiză are de scop să stabilească unde anume s-au făcut cheltuieli şi cuantumul acestora în legătură cu producţia respectivă.

Se vede din tabela 4 care reprezintă analiza indicelui relativ al fiecărui element al preţului de cost al producţiei şi de vînzare pentru o anumită uzină tip de butadienă şi copolimer, utilizînd ca materie primă butilenele şi stirenul (în S.U.A.) că sînt unele cheltuieli generale ale uzinei legate de activitatea de ansamblu a acesteia.

Aceste cheltuieli nu fac parte în mod direct dintr-un anumit fel de producţie, ci sînt legate de producţia respectivă în ansamblu, repartizîndu-se pe diferite feluri de produse, într-un mod convenţional.

Se desprinde cu uşurinţă influenţa pe care o are asupra preţului de cost al producţiei fabricarea cauciucului sintetic într-o uzină complexă cu valorificarea integrală a tuturor produşilor secundari (exemplu : într-o uzină petrochimică complexă unde se valorifică toţi componenţii gazelor de cracare).

Înafară de materia primă necesară producerii monomerilor preţul de cost al cauciucului sintetic mai este afectat, de asemenea, şi de procesul tehnologic ales pentru aplicare industrială. Acesta se manifestă prin cheltuieli aferente producţiei cît mai mici. Din aceste motive, tehnologia producerii cauciuclui sintetic SKS poate fi determinată numai dacă se examinează

Tabela 4

Analiza preţului de cost al cauciucului SKS

Articolul	Butadienă		Copolimeri	
	Cenţi la lb	%din preţ vînz.	Cenţi la lb	% din preţ vînz.
1	2	3	4	5
1. Costul materiei prime (la lb): butilena = 14,5 cts stirenul = 17 cts.	4,00	28,6	13,82	60,00
2. Transf. materiei prime combustibili, apă, abur, energie electrică, etc.	3,43	24,5	3,93	17,1
3. Amortizări 10%	1,59	11,4	0,91	4,00
4. Cheltuieli generale de administraţie, vînzare cumpărare cercetare, drepturi de brevet, etc.	0,86	6,1	1,38	6,00
5. Alte cheltuieli: asigurări, despăgubire, etc.	0,44	3,1	0,20	0,9
6. Preţ de cost al producţiei sau de revenire	10,32	73,7	20,24	88,00
7. Preţ comercial sau preţul de vînzare al produsului	14,00	100,00	23,00	100,00

resursele de materii prime existente pentru o perioadă mai îndelungtă, procedeul tehnologic cel mai avansat, dar accesibil din punct de vedere al aplicării pe scară industrială la un moment dat într-o anumită ţară şi în anumite condiţii specifice. În tabela 4 bis, sînt arătate sursele de materii prime pentru principalele tipuri de cauciuc sintetic.

În ceea ce priveşte R.P.R. care dispune de rezerve importante de petrol, gaze naturale şi cărbune, trebuie să arătăm de la început că în condiţiile actuale nu poate fi luat în considerare decît procedeul de obţinere industrială a cauciucului sintetic pe bază de butadienă.

Pentru ţara noastră butadiena se poate obţine, avînd în vedere baza de materii prime utilizînd oricare din procedeele din tabela nr. 5, unde sînt prezentate procedeele industriale aplicate în lume pentru obţinerea divinilului.

Din tabela 5, se vede că toate procedeele pornind de la acetilenă comportă mai multe faze de fabricaţie ceea ce conduce la mărirea cheltuielilor de fabricaţie pe de o parte, iar pe de altă parte la micşorarea randamentelor.

Producerea acetilenei pornind de la carbid sau din gaze naturale prin procedeul cu arc electric utilizînd curent continuu (utilizat la Hüls în Germania şi Fabrica de acetilenă nr. 1 din R.P.R.), necesită un consum mare de curent electric. Utilizînd procedeul de cracare termică a gazului metan (exemplu — oxidarea parţială a metanului cu oxigen, procedeu întrebuinţat în S.U.A. Italia, Fabrica chimică nr. 2 de acetilenă din R.P.R.) consumul de curent electric este mult mai mic ceea ce influenţează asupra preţului de cost al acetilenei.

Sinteza butadienei din acetilenă, aşa cum s-a spus se efectuează în mai multe faze trecînd sau prin acetaldehidă, aldol şi butilen glicol, sau după procedeul Reppe; oricum preţul acetilenei este ridicat.

Trebuie deci ca preţul acetilenei să fie foarte scăzut pentru

Tabela 4 bis

Materiile prime necesare obţinerii principalelor cauciucuri sintetice

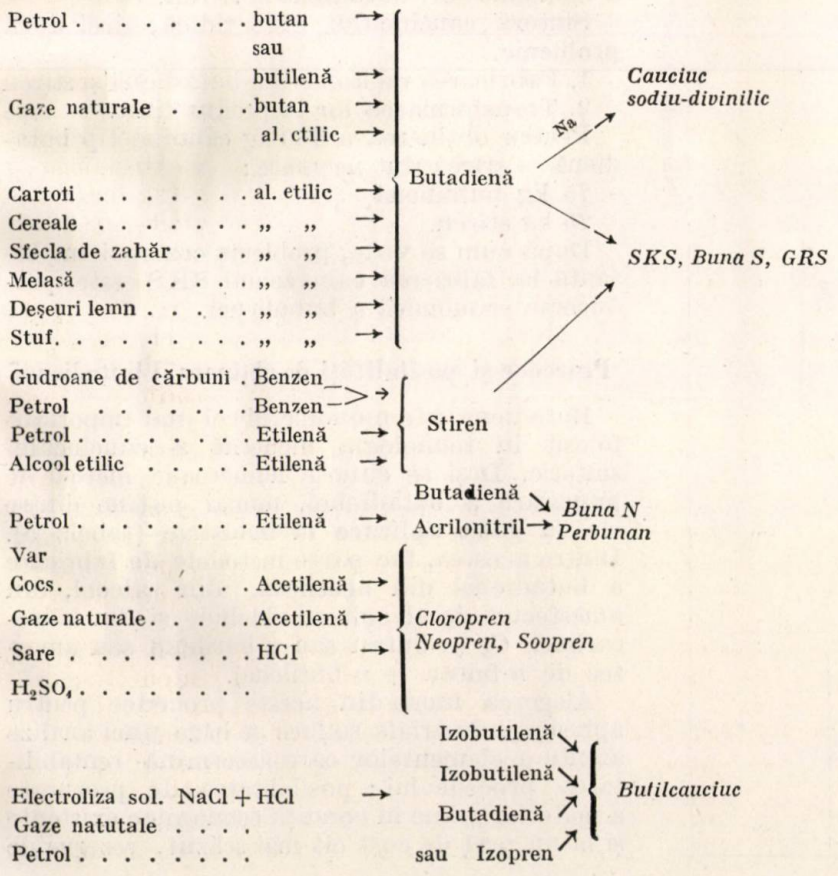


Tabela 5 [19]

Procedee industriale de fabricare a butadienei

1	Întrebuințarea acetilenei 2	3	Utilizarea aclool, (fermentat, stuf) 4	Utilizarea petrol brut sau fracț. lichid 5	6	Utilizarea gazelor lichefiate 7	8
Acetilenă 156 → Acetaldehidă → Aldol → Butilen glicol → Butadienă 100	Acetilenă 151 → Acetaldehidă → Etanol → Butadienă 100	Acetilenă 56 + Formaldehidă 128 → Butindiol → Butandiol → Tetrahidrofuran → Butadienă 100	Etanol 247 → Butadienă 100	*n*-butilenă 145 → Butadienă 100	*n*-butan 197 → Butadienă 100	Petrol brut 3413 → Butadienă 100 + subproduse circa 220 (alifatice, aromatice, etc.)	Petrol brut 716 → Etilenă + subproduși circa 375 (alifatici, aromatici, etc) → fie a) etanol → Butadienă 100 / fie b) *n*-butilenă → Butadienă 100

Numerele reprezintă părți în greutate.

ca aceste procedee să fie viabile și comparabile cu prețul cauciucului sintetic de proveniență petroliferă.

Butadiena din alcool etilic, se obține utilizînd procedeul Lebedev, într-o singură fază, pornind de la alcoolul etilic provenit fie din fermentație, fie din hidratarea etilenei sau hidrogenarea acetaldehidei; procedeul Lebedev este mult mai simplu decît cele anterioare pentru că nu comportă decît o fază, dar care necesită pentru industrializare o materie primă în general scumpă: alcoolul etilic.

Acest procedeu este mult mai răspîndit în U.R.S.S.

În S.U.A. și alte țări pe lîngă procedeul Ostromîlenski, procedeul cel mai utilizat este acela care pornește de la fracțiunea C_4 obținută din cracarea țițeiului sau din separarea gazelor de sondă la desbenzinare. La realizarea acestui procedeu S.U.A. s-a folosit de rezultatele unei serii de lucrări de dehidrogenare catalitică a butanului și butilenelor efectuate în U.R.S.S.

Procedeele pornind de la C_4 sînt cele mai economice oferind cauciucul la un preț de cost avantajos.

B. POSIBILITĂȚI DE FABRICARE A CAUCIUCULUI BUTADIEN STIRENIC (SKS)

Cauciucul sintetic SKS reprezintă circa 85% din totalul de cauciucuri sintetice fabricate și el rezultă din procesul de copolimerizare a monomerilor, butadienă și stiren.

Sinteza cauciucului SKS ridică, deci două probleme.

1. Fabricarea monomerilor butadienă și stiren
2. Transformarea lor în produs finit.

Pentru obținerea a 100 kg cauciuc tip butadienă — stiren sînt necesare:

75 kg butadienă

25 kg stiren.

După cum se vede, problema cea mai importantă la fabricrea cauciucului SKS este producerea economică a butadienei.

Procedee și posibilități de obținere a butadienei

Butadiena este monomerul cel mai important folosit în tehnologia modernă a cauciucului sintetic. Deși se cunosc numeroase metode de preparare a butadienei, numai puține dintre ele au găsit aplicare în industrie (tabela 5). Dintre acestea, fac parte metodele de fabricare a butadienei din acetilenă, din alcool, din amestecuri de alcooli cu aldehide și din hidrocarburi C_4 (*n*-butan sau *n*-butilene sau amestec de *n*-butan + *n*-butilene).

Alegerea unuia din aceste procedee pentru aplicare industrială se face pe baza unei analize atente a elementelor care determină rentabilitatea procedeului: posibilitatea de procurare a materiei prime în condiții economice existente și la un preț de cost cît mai scăzut, rezerve de

materii prime pentru o perioadă mai îndelungată, randamentul procesului tehnologic, calitatea materiei prime şi a produsului finit; de asemenea trebuie avut în vedere posibilitatea folosirii procedeului în scopul aplicării imediate ţinînd seama de conjuctura politică şi economică a statului respectiv, etc.

Dintre acestea, în condiţiile ţării noastre cu perspectivă sînt gazele de cracare, deoarece dispunem de rafinării în continuă dezvoltare şi modernizare cu rezerve suficiente şi pe timp îndelungat. De asemenea se pot utiliza tot în condiţii mai puţin economice după cum vom vedea şi gazele de sondă.

În cele ce urmează, prezentăm o succintă analiză a procedeelor enunţate şi din punctele de vedere amintite.

1. *Procedee pornind de la acetilenă.* În industria de fabricare a cauciucului sintetic în Germania s-a utilizat şi se utilizează încă drept materie primă acetilena de diverse provenienţe*):

— din carbid;

— electrocracarea gazelor naturale.

Din această cauză diversele comparaţii dintre procedee se vor face pe baza acetilenei de 100%.

Procedeele germane de fabricare a butadienei din acetilenă sînt:

a) Procedeul vechi prin aldol;

b) Procedeul Reppe sau procedeul nou.

a) După procedeul vechi german, procesul este următorul:

$$CH \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3 - CHO$$

$$2\,CH_3CHO \rightarrow CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CHO \quad \text{(aldol)}$$

$$CH_3CH(OH) - CH_2 - CHO + H_2 \rightarrow CH_3CH(OH) - CH_2CH_2OH - H_2O \quad \text{(1,3 but. glicol)}$$

$$CH_3CH(OH) - CH_2 - CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH - CH = CH_2 + 2\,H_2O$$

În afară de butadienă se mai obţine ca produs secundar şi propilenă (3%) butilenă (1%) aldehidă crotonică (3%), aldehidă butirică (3%).

Randamentele sînt următoarele:

Acetaldehidă → aldol = 99,1%
Aldol → 1,3 butilen glicol = 98,9%
Purificarea butilen glicolului → 91,9%
Butilenglicol → butadienă = 90%

Randament mediu calculat faţă de acetaldehidă circa 65%, iar faţă de acetilenă 60%.

Cu tot numărul mare de faze intermediare, randamentul în butadienă este ridicat (aproape identic cu procedeul ce pleacă de la alcool), iar puritatea de 90% după ce s-au îndepărtat gazele uşoare.

Dezavantajele acestui procedeu sînt:

1. Numărul mare de faze şi necesitatea unei presiuni ridicate (pentru faza de hidrogenare a aldolului sînt necesare presiuni de circa 400-500 at, utilizînd reactori din oţel căptuşiţi cu cupru) care măresc costul investiţiilor (aparatura trebuie dimensionată pentru presiuni mari pe de o parte, iar pe de altă parte numărul mare de faze cere aparatură mai multă).

2. Costul ridicat al acetilenei obţinute din carbid (din cauza consumului ridicat de curent electric.

Noile procedee de obţinere a acetilenei din gaz metan (oxidare parţială sau arc electric) cu valorificarea integrală a produşilor secundari ar putea schimba aspectul economic al problemei.

Pe baza randamentelor calculate faţă de acetilenă pentru 1 000 tone butadienă sînt necesare circa 1 500 tone acetilenă (100%).

b) Procedeul Reppe este un procedeu mai nou care s-a realizat în timpul celui de al doilea război mondial în Germania la Ludwigshafen într-o uzină experimentală de dimensiuni industriale.

Sinteza Reppe porneşte de la acetilenă şi formaldehidă → 1,4 butindiol → 1,4 butandiol → butadienă.

La procedeul original după butandiol s-a mai intercalat şi o fază de tetrahidrofuran, care, însă, se pare că nu s-a realizat încă industrial, ci numai în staţia pilot la Scoppau.

Randamentele în staţia experimentală, semiindustrială au fost mai mici decît cele realizate în pilot sau laborator. Astfel, după o funcţionare de trei ani, randamentele au fost 60% faţă de acetilenă şi numai cîteodată s-au ridicat la 74%; calculat faţă de formaldehidă, randamentul a variat în jurul a 70%. Germanii indică un randament de 71% calculat faţă de de formaldehidă.

Consumul specific pe tona de butadienă, la procedeul Reppe este: 0,800 t C_2H_2 100% şi 0,500 t CH_2O.

Oricît de frumoase şi interesante ar fi perspectivele pe care le deschide procedeul Reppe industriei chimice organice, mai ales din punct de vedere al poliamidelor, (doarece reprezintă un procedeu simplu pentru obţinerea tetrahidrofuranului), totuşi el este un procedeu costisitor din cauza aparaturii supradimensionate, (se lucrează cu acetilenă sub presiune) şi nu oferă un cauciuc mai ieftin decît alte procedee.

2. *Alcool etilic.* Alcoolul etilic constituie materia primă în procedeul Lebedev şi Ostromîslenski.

După procedeul Lebedev transformarea alcoolului etilic în butadienă se face într-o singură treaptă în prezenţa catalizatorului de contact (deshidratare—dehidrogenare) la 450°C

$$2CH_3 - CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH - CH = CH_2 + 2H_2O + H_2$$

*) Germania nu dispune de resurse de materii prime vegetale (grîne şi cartofi) pentru fabricarea alcoolului şi nici de resurse bogate în ţiţei neputînd obţine astfel butadienă din alcool sau din gazele de la cracarea ţiţeiului. Din această cauză pentru sintetiza butadienei s-a utilizat acetilena obţinută din cărbune prin intermediul carburii de calciu.

Acest procedeu necesită o purificare înaintată (puritatea butadienei obținute este de circa 80%). Instalația este relativ simplă.

La început randamentul în butadienă a fost foarte scăzut (22% față de alcoolul convertit în

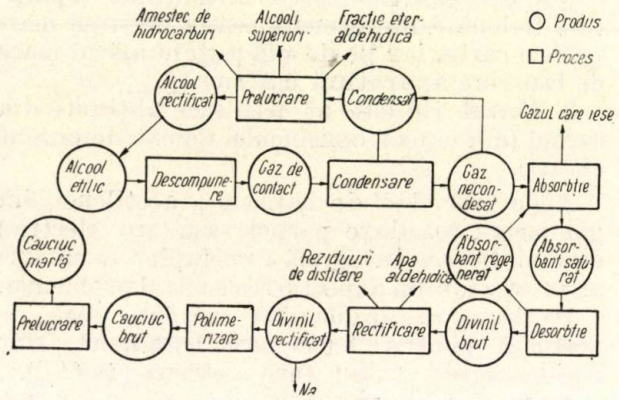


Fig. 2

1934, 28% în 1935, 32,5% în 1938 și în 1939 a atins 42% — 70% din randamentul teoretic, iar în 1942 a atins 72% din cel teoretic).

Acest rezultat se datorește în special recirculării aldehidei acetice formate și nu perfecționării tehnologice. În timpul reacției se formează și numeroase produse secundare : hidrogen, CO, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, butilenă, aldehidă acetică, etc.

Astfel, pentru o tonă cauciuc SKB (la un randament mediu de 25% divinil) se formează următoarele produse secundare (în kg).

Butilenă	200
Acetaldehidă	460 — se recirculă
Eter	300
Etilenă	200
Propilenă	50
Hidrogen	95
Metan	35
Hidrocarburi (C_5 + sup)	510
Alcooli superiori (C_4 + sup)	150

Cantitatea acestora scade de obicei cu creșterea randamentului în butadienă.

Dezavantajele acestui procedeu sînt : randamentul scăzut (72% din cel teoretic) și puritatea scăzută a butadienei, din care cauză atunci cînd se cere o puritate mai înaltă a butadienei, este necesar utilaj suplimentar pentru purificare.

După procedeul Lebedev — 1 000 t butadienă necesită 2 300 t alcool etilic. Recalculînd pentru comparație, acesta corespunde la o cantitate egală de acetaldehidă. Dacă alcoolul se obține prin hidratarea etilenei pentru aceeași cantitate de alcool, corespund circa 1 600 tone etilenă, iar dacă alcoolul se obține pe bază de acetilenă pe drumul → acetaldehidă, aceasta corespunde la 1 500 t acetilenă 100 (%).

La procedeul Ostromîlenski, transformarea alcoolului etilic → butadienă se face în două faze :

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$

$$CH_3CHO + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH - CH = CH_2 + H_2O$$

Randamentul procedeului în două trepte este de circa 65% ; acest randament poate fi mărit indirect, printr-o bună utilizare a produșilor secundari tot pe linia cauciucului sintetic (etilena pentru stiren și butilenele pentru butadienă ; aici puritatea butadienei este mai ridicată decît la procedeul într-o treaptă).

Pentru obținerea 1 000 tone butadienă după procedeul în două trepte sînt necesare circa 2 000 tone alcool absolut și acetaldehidă.

Atît procedeul într-o singură treaptă (Lebedev) cît și cel în două trepe sînt rentabile numai în anumite condiții economice : alcoolul să fie o materie primă accesibilă și la un preț de cost cît mai scăzut.

În R.P.R. alcoolul poate deveni un produs ieftin, fie prin valorificarea etilenei din gazele de cracare, sau de la pirogenarea saturatelor C_2 și C_3, fie prin valorificarea imenselor cantități de stuf din deltă.

Alcoolul etilic obținut prin valorificarea etilenei din gazele de cracare și pirogenare depinde de prețul acesteia din urmă. Etilena se poate obține la un preț cît mai scăzut numai într-o uzină petrochimică de chimizare a gazelor de cracare în care se valorifică integral și rațional etilena și ceilalți componenți din gazele de cracare, precum și produșii secundari din gazele de la pirogenarea etanului și propanului. În acest caz prețul etilenei poate scade simțitor pe seama celorlalți componenți.

Fiindcă am vorbit de etilenă este de amintit și de procedeul de polimerizare al etilenei, care s-a descoperit și cercetat în Germania de Ziegler și colaboratorii săi și care poate aduce o soluție destul de interesantă problemei aprovizionării cu butadienă a unei uzine de cauciuc sintetic. Acest procedeu permite să se dimerizeze etilena la butilenă în prezența unui catalizator de dimerizare cu un randament practic cantitativ. Costul transformării este mic și nu depășește deloc pe acela al separării și exctracției butilenei din gazul de cracare.

Ori, etilena este cert accesibilă în cantitate mult mai mare la instalațiile de cracare termică decît butanul și butilenele și este posibil să se obțină practic cantități mari prin piroliza fracțiunii saturatelor C_2 și C_3 din gazele de cracare și cele de sondă. Acest procedeu apare favorabil acolo unde se dispune de etilenă suficientă.

3. *Fabricarea butadienei din materie primă de origină petroliferă.* Ca materie primă se folosește *n*-butanul sau *n*-butenele sau amestecul lor, provenite fie din gazele de la cracare, fie din gazele de sondă.

La cracarea termică sau catalitică a fracțiunilor grele din țiței, al cărei scop final și principal este obținerea unei cantități cît mai mari de benzină, se obțin și gaze cu un anumit procent de olefine (variază în funcție de modul de prelucrare al țițeiului).

Compoziția medie a acestor gaze este indicată în tabela 6.

Tabela 6 [45]

Compoziția medie a gazelor de la prelucrarea țițeiului

Numele componenților	Cracarea în fază lichidă	Cracarea în fază de vapori	Cracarea catalitică	Piroliza petrolului lampant
CO	0,5	—	—	0,5
H_2	6,0	8,0	5,4	15,0
CH_4	30,5	32,0	9,9	45,0
C_2H_6	16,0	14,0	6,1	7,0
C_2H_4	4,5	12,0		17,0
C_3H_8	15,0	6,0	20,8	1,0
C_3H_6	7,5	15,0	6,1	8,0
C_4H_{10}	8,0	2,0	46,2*)	0,2
C_4H_8	6,0	6,0	5,5	2,8
C_4H_6	—	—	—	1,5
Hidrocarburi superioare	6,0	5,0	—	2,0

*) inclusiv 43 % izobutan

În ultimii ani se descriu metode de prelucrare a țițeiului care permit să se obțină hidrocarburi nesaturate inclusiv divinilul, cu randamente mari. Astfel prin prelucrarea termică a țițeiului la 700—800° (și o durată de trecere prin zona de contact foarte mică), utilizînd ca purtători de căldură sfere mobile din material refractar special se obțin următoarele randamente (% din greutatea materiei prime) [45]

H	0,7	C_3H_8	0,7
CH_4	14,1	C_4H_4	3,1
C_2H_4	22,3	C_4H_8	3,0
C_2H_6	4,3	C_4H_{10}	0,6
C_3H_6	12,2	Prod. lichide	37,2
		Cocs	1,8

Randamentul variază cu materia primă inițială. Deci apare interesantă problema obținerii divinilului *) care trebuie cercetată și rezolvată în complexul general al problemelor legate de prelucrarea țițeiului și a produselor petrolifere la hidrocarburi gazoase; aceasta constituie materia primă de bază a industriei moderne de sinteză a hidrocarburilor din țiței.

Această problemă se rezolvă ținînd seama de astfel de procedee de piroliză.

Pentru obținerea fracției C_4 necesară fabricării butadienei există două posibilități:

a) varianta obținerii fracției C_4 provenind din butanul din gazele de sondă după desbenzinare. În acest caz gazele nu conțin decît un amestec de *n*-butan și izobutan. Separarea lor se face printr-o simplă distilare.

b) Varianta obținerii fracției C_4 provenind dintr-o instalație de cracare catalitică, sau termică. În acest caz amestecul conține *n*-butan, izobutan, izobutilene și *n*-butilene, care se pot separa după cum urmează:

*) B.V. Bîzov s-a ocupat încă din 1913 de piroliza țițeiului în scopul obținerii butadienei.

— izobutilenele prin absorbție în acid sulfuric 65 % și hidroliza ulterioară a sulfatului acid la alcool butilic terțiar, izobutilenă pură (pentru cauciucul butilic sau izooctenă care se hidrogenează la izooctan).

— izobutanul se separă prin distilare fracționată, după care rămîne un amestec de: *n* — butan și *n*-butilene.

Reacțiile de dehidrogenare catalitică a *n*-butanului și *n*-butilenelor sînt:

$$C_4H_{10} \rightleftarrows C_4H_8 + H_2 \quad (1)$$

$$C_4H_8 \rightleftarrows C_4H_6 + H_2 \quad (2)$$

Condițiile diferite în care se realizează ambele reacții (temperatură, presiune, catalizator) au dus la necesitatea realizării procesului de dehidrogenare a butanului la butadienă: într-o treaptă sau în două trepte.

La procedeul în două trepte se separă în faza intermediară *n*-butanul de *n*-butilene și numai după aceasta butilenele se dehidrogenează pînă la butadienă. Normal-butanul se recirculă.

Materia primă cea mai convenabilă pentru fabricarea butadienei din hidrocarburile C_4 este *n*-butilena. În S.U.A., aproximativ 85 % din butadiena provenită din țiței se obține din *n*-butilene. Dar nu întotdeauna este posibil să se folosească *n*-butilena drept materie primă, deoarece resursele de *n*-butilenă nu sînt suficiente pentru a asigura alimentarea industriei de fabricare a cauciucului sintetic și obținerea benzinei cu cifra octanică ridicată.

După cum s-a spus procesul de dehidrogenare al butanului la butadienă poate decurge: într-o treaptă (procedeul Houdry) sau în două trepte.

Variantele cunoscute în prezent ale realizării industriale a dehidrogenării catalitice a butanului se deosebesc între ele, atît după modul de alimentare cu căldură a zonei de reacție, cît și după metodele de regenerare a catalizatorilor [42].

Astfel se deosebesc:

1. Dehidrogenarea în reactor cu țevi pe catalizator fix cu încălzire exterioară.
2. Idem, pe catalizator mobil cu încălzire exterioară.
3. Idem, pe catalizator fix (proces regenerativ) fără încălzire.
4. Dehidrogenarea în reactor datorită răcirii vaporilor care intră în reactor (proces adiabatic).
5. Dehidrogenarea în reactor pe catalizator mobil, fără încălzire exterioară (căldura este introdusă de către catalizatorul mobil).

Dintre acestea:

I. *Procedeul de dehidrogenare a butanului în două trepte, în reactor cu țevi, cu încălzire exterioară, pe catalizator mobil*, s-a realizat într-una din fabricile de butadienă din țiței din S.U.A. astfel:

1. *În prima treaptă*, dehidrogenarea butanului la butilene se face la 530. . . 600°C pe catalizatori activi și selectivi (oxizi de crom și aluminiu).

Reacţia este endotermă şi are loc în reactoare tubulare, verticale, statice, fiecare reactor fiind împărţit în 4 secţiuni, fiecare secţiune conţinînd 24 ţevi cu diametrul 72,2 mm x 4,300 m lungime. Încălzirea se face din exterior cu gaze fierbinţi, compoziţia materiei prime trebuie să fie circa 95% *n*-butan, max. 5% izobutan 0,5% izopentani şi max. 3% butilene, mărirea concentra-

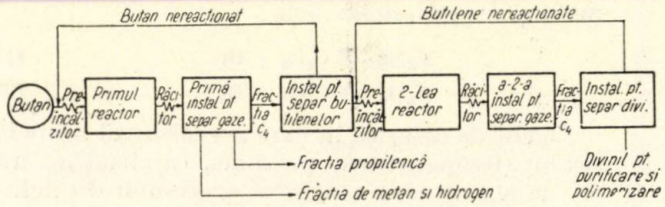


Fig. 3

ţiei de butilene şi izopentan intensifică depunerea de cărbune pe catalizator. Acest procedeu asigură obţinerea unor randamente convenabile în butilene, nu necesită o automatizare completă şi nu prezintă pericol. Consumul mic de catalizator şi simplitatea construcţiei reactorului constituie de asemenea avantaje.

Dezavantajele acestui procedeu sînt : *a*) consumul mare de oţeluri aliate şi prin urmare investiţii mari ; *b*) dehidrogenarea butanului în reactoare cu ţevi necesită un număr mare de agregate datorită productivităţii mici a reactoarelor ; productivitatea mică este condiţionată de asemenea şi de faptul că numai o jumătate din numărul de reactoare funcţionează în procedeul de dehidrogenare în timp ce cealaltă funcţionează pentru regenerare ; *c*) metoda necesită un personal numeros pentru deservire, datorită numărului mare de agregate şi operaţii grele periodice de încărcare a catalizatorilor.

— Un alt procedeu este acela de dehidrogenare al butanului cu catalizator mobil în reactor cu ţevi cu încălzire exterioară. În condiţii industriale în timpul unei operaţii de trecere a butanului prin reactor se obţine 22% butilenă faţă de butanul trecut prin reactor şi 78—80% butilenă faţă de butanul reacţionat.

Procesul de dehidrogenare cu catalizator mobil este mai modern decît procesul cu catalizator fix. Agregatele de dehidrogenare cu catalizator mobil se pot construi pentru producţii mari, de aceea ele necesită personal mai puţin pentru deservirea agregatului. Un alt avantaj este şi continuitatea procesului.

Dezavantajele acestui proces sînt : *a*) uzura mare a catalizatorului, care reduce sensibil eficacitatea economică a procesului ; *b*) construcţia greoaie şi complicată, a utilajului automatizat. Actualmente s-au introdus reactoare regenerative lucrînd în strat fluid continuu pe principiul cracării catalitice, folosind catalizator „termofor" sau „flow" ; avantajul acestui proces constă în posibilitatea de realizare a unui proces continuu în agregate de productivitate mare, atingînd o conversie mai mare a butanului în timpul unei singure treceri, ceea ce are mare importanţă în fazele ulterioare de separare a butanului şi butilenelor. Butanul separat se recirculă.

2. *Treapta a 2-a*, *n*-butilenele rezultate sînt convertite mai departe în butadienă în reactoare cu ţevi statice sau cu catalizator în strat fluidizat.

Construcţia reactoarelor cu ţevi este asemenea construcţiei reactoarelor folosite pentru dehidrogenarea *n*-butanului → butilene, actualmente se lucrează în reactoare adiabatice.

După procedeul acesta alimentarea cu căldură se realizează uşor prin diluarea butilenelor cu vapori de apă ; în acest caz, căldura necesară pentru dehidrogenare, provine din răcirea vaporilor de apă şi a hidrocarburilor introduse. Acest proces a căpătat o largă aplicare industrială la prepararea butadienei din ţiţei.

Consumul specific este de circa 1,5—1,6 tone *n*-butilenă/tona de butadienă.

II. *Procedeul într-o singură treaptă* (Houdry), realizează dehidrogenarea fie a *n*-butanului, fie a amestecului de *n*-butan şi *n*-butilene la butadienă pe calea cea mai scurtă.

Reacţia se realizează în reactoare de tip regenerativ care lucrează adiabatic. Catalizatorii utilizaţi sînt pe bază de crom şi aluminiu.

Din metoda Houdry, rezultă o butadienă diluată care în afară de butilene şi *n*-butan conţine hidrogen şi alte hidrocarburi. Concen-

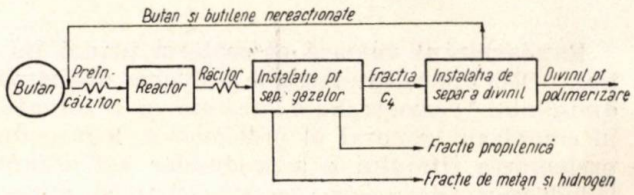


Fig. 4

trarea acestui amestec în fracţie C_4 are loc prin metode de absorbţie şi distilare. Separarea butadienei de butilene se face după procedeul de extracţie cu acetat cupro-amoniacal.

După acest procedeu consumul specific este de circa 2 tone butan/tona butadienă. Avantajele procesului de dehidrogenare într-o singură treaptă, cu reactoare de tip regenerativ sînt :

1. Lipsa unor schimbătoare de căldură complicate.

2. Posibilitatea de a regenera centralizatorul cu aer purificat, ceea ce exclude necesitatea de a recircula gaze fierbinţi.

3. Consumuri mult mai mici de vapori de apă.

Dezavantaje : 1. Cicluri scurte de contact şi necesitatea de comutare frecventă a aparatajului,

care funcţionează la presiuni remanente de 130—180 mm coloană apă.

2. Randament redus în butadienă faţă de cantitatea de materie primă circulată şi descompusă.

3. Necesitatea de a lucra sub vid.

În acest proces după datele comunicate în literatura tehnică randamentul în butadienă este de max. 40% faţă de butanul consumat.

Dehidrogenarea butanului într-o singură fază, este recomandabilă în special cînd lipsesc *n*-butilenele şi cînd trebuie să se folosească *n*-butanul drept materie primă pentru prepararea butadienei.

C. PROCEDEE PENTRU OBŢINEREA STIRENULUI ŞI α-METILSTIREN

Un alt monomer necesar copolimerizării este după cum s-a spus, stirenul. Procedeul cel mai utilizat pentru obţinerea acestui monomer este cel care utilizează ca materie primă etilena şi benzenul. Astfel din benzen şi etilenă se obţine la circa 100°C în prezenţa de catalizator $AlCl_3$ pură, etilbenzenul. Aceasta prin dehidrogenare la 630°C în prezenţă de catalizator (amestec de diferiţi oxizi Cr, Zn) trece în stiren.

Un alt procedeu pentru obţinerea celui de al doilea monomer pentru copolimerizare este acel care utilizează ca materie primă propilena şi benzenul, obţinîndu-se α-metilstirenul.

Avantajele pe care le prezintă fabricarea α-metilstirenului faţă de stiren, indicate în literatură sînt :

1. Materia primă izopropilbenzenul este accesibilă şi ieftină. Izopropilbenzenul industrial se obţine prin alchilarea benzenului cu propilenă. Izopropilbenzenul este deci un produs de valorificare al propilenei şi în special materia primă pentru obţinerea fenolului şi acetonei prin procedeul hidroperoxidului de cumen; apare deci favorabilă şi foarte avantajoasă din punct de vedere economic amplasarea secţiilor de fabricare a fenolului şi acetonei la un loc cu metilstirenul şi cauciucul.

2. α-metilstirenul copolimerizat cu butadienă conduce la un cauciuc sintetic cu o rezistenţă la rupere mai mare decît a cauciucului butadien-stirenic.

La aceasta se mai adaugă faptul că α-metilstirenul utilizează aceleaşi instalaţii ca şi stirenul, catalizatorul se regenerează uşor, procesul de polimerizare de asemenea, etc.

Procedeul care utilizează α-metilstirenul apare foarte favorabil acolo unde este deficitară, iar propilena un produs de valorificare.

D. CONSIDERAŢII ASUPRA INVESTIŢIILOR A PREŢULUI DE COST AL CAUCIUCULUI SINTETIC BUTADIEN — STIRENIC (SKB)

Înainte de a trece la concluzii, prezentăm în tabela 7 investiţiile şi preţurile de cost de fabrică şi comerciale estimate, pentru o uzină cu o capacitate de 40 000 t/an cauciuc sintetic cu scopul de a se forma o imagine clară asupra procedeelor de obţinere a butadienei amintite mai sus.

Investiţiile şi cheltuielile auxiliare se bazează pe rezultatele obţinute în industriile existente în S.U.A.

Din tabela 7 se constată că : investiţiile cele mai mici sînt cerute de procedeul de obţinere a butadienei din alcool (se referă la alcoolul de fermentaţie) urmat în ordine de procedeul care utilizează fracţia C_4 şi apoi procedeul cu acetilenă din gaze naturale (investiţiilor suplimentare la procedeul care porneşte de la gaze naturale, se datoresc fabricii de acetilenă).

În ceea ce priveşte investiţiile cerute de procedeul din alcool şi procedeele din C_4, facem următoarea observaţie :

În estimările din tabela 7 nu s-au luat în consideraţie investiţiile necesare instalaţiei de separare a gazelor (exemplu gazele de rafinărie) şi instalaţiile de sinteză a alcoolului din etilenă, care schimbă raportul în favoarea procedeelor pornind de la C_4.

În acest caz, investiţiile cerute de fabricarea butadienei din C_4 sînt cu circa 30% mai mici decît cele cerute de procedeul din alcool.

În ceea ce priveşte preţul de cost al cauciucului, se vede că cel mai avantajos este procedeul pornind de la butilene şi din butan, urmat de cel de la alcool şi apoi gaze naturale.

Punctul IV din tabela 7 reflectă just aceste afirmaţii ; pentru calcul s-au luat următoarele preţuri :

23 fr. francezi/kg butan şi butilene
45 fr. francezi/kg alcool etilic sintetic
140 fr. francezi/kg acetilenă.

Dacă se consideră preţul butanului 100%, se poate citi în tabela 7 (pct. V că cel mai ieftin cauciuc este cel din butilene, urmat la foarte mică diferenţă de butan; mai scump este cauciucul din alcoool şi apoi cel din gaze naturale.

În ceea ce priveşte cele două procedee de obţinere a butadienei din butan şi din butilene, o comparaţie a costurilor a dus la următoarea concluzie : deşi la fabrica de dehidrogenare a butanului se realizează costuri mai mari decît la dehidrogenarea butilenei, totuşi aceste cheltuieli sînt recompensate de faptul că materia primă, butanul, este mai ieftină decît butilenele. Cînd aceşti factori sînt contra balansaţi, datele arată că prin ambele procedee se poate obţine butadienă la aproximativ acelaşi preţ.

O uzină de cauciuc sintetic care ar întrebuinţa ca materie primă gazul natural sau gazul metan, furnizează butadiena, respectiv cauciucul sintetic, la un preţ de cost mai ridicat decît procedeele anterioare. Totuşi, dacă acetilena s-ar furniza la un preţ foarte redus, preţul de cost ar scădea. Costul scăzut al acetilenei, s-ar putea realiza numai într-o uzină unde

Tabela 7

Tabelă comparativă privind investiţiile şi preţul de revenire pentru cauciucul sintetic provenind de la diverse surse de materii prime pentru o fabrică de 40 000 t/an *) — cauciuc G. R. S. [4].

Denumirea structurii preţului de cost	Din fracţia C_4		Alcool	Gaz natural
	n-butan	butilene		
I. *Investiţii (miliarde fr. fr.)*				
Fabrica de acetilenă	—	—	—	6,4
Fabrica de butadienă	7,5	10,0	6,5	6,5
Fabrica de stiren	2,0	2,0	2,0	2,0
Inst. de polimerizre	6,00	6,0	6,0	6,00
Total	15,5	18,0	14,5	20,5
II. *Preţul de renenire (fr. fr/kg)*				
Pentru acetilenă	—	—	—	Ac = 66 + 7,25 P — 11P′
pentru butadienă	112 + 1,9 B	119 + 1,45 B	73 + 3,6 A	73 + 1,6 Ac
pentru stiren	130	130	130	130
pentru polimerizare	64	64	64	64
III. *Preţul de revenire al cauciucului*	180 + 1,4 B	185 + 1,1 B	151 + 2,7 A	151 + 1,2 Ac
IV. Preţ de cost estimat	212,2	210,3	272,5	319
V. In %	100%	99,02	128,4	150

B = Preţul de cost pe kg fracţie C_4

A = ~ Preţul de cost pe litru alcool etilic

P = Preţul de cost pe m^3N gaz natural

P′ = Preţul de vînzare m^3N gaz rezidual

Ac = Preţul de cost pe kg de acetilenă

*) Se consideră unităţi economice acelea care au capacitatea de minimum 25 000 t/an

gazul metan, respectiv gazul natural, este primit la un preţ neînsemnat (de obicei sub preţul oficial) pe de o parte, iar pe de altă parte gazul deşeu — produşii secundari — se valorifică integral şi în condiţii optime.

Astfel, într-o uzină de acetilenă, funcţionînd după procedeul Sachse (oxidare parţială cu oxigen) se produce ca subproduse o cantitate însemnată de azot (de la fabrica anexă de oxigen) şi o mare cantitate de gaze de sinteză. Valorificarea acestor subproduse la amoniac şi parţial la acid azotic, ar duce în final, prin utilizarea acestora la de zece ori mai multe îngrăşăminte azotoase (azotat de amoniu) decît cauciuc.

În Italia s-a început în 1954 construcţia unei astfel de uzine pentru producerea de cauciuc sintetic SKS, cu o capacitate de 30 000 t/an cauciuc şi 350 000 t/an îngrăşăminte azotoase. Preţul de cost al cauciucului ce se va produce în această uzină va fi superior cauciucului butadien-stirenic pe piaţa mondială. Pentru a rezista totuşi concurenţei, Statul italian îi va acorda condiţii particulare favorabile, oferindu-i metanul la un preţ inferior preţului oficial [19].

Considerăm că în condiţiile din ţara noastră construirea unei uzine bazată pe gaz metan pentru producerea de cauciuc sintetic nu este raţională, deoarece acelaşi obiectiv se poate realiza în condiţii economice mai favorabile pe baza gazelor din petrol.

În ţara noastră nu dispunem astăzi de o industrie de fabricare a cauciucului sintetic, ci numai de o industrie de prelucrare atît a cauciculului natural, cît şi a celui sintetic, ambele din import.

Consumul actual de cauciuc în R.P.R. este de circa 10 000 t/an din care circa 40% cauciuc natural şi 60% cauciuc sintetic reprezentînd un consum total de circa. 0,7 kg pe cap de locuitor.

Dezvoltarea însă în viitor a industriei noastre grele, a industriei constructoare de maşini şi în deosebi a celei de autocamioane şi tractoare, a industriei chimice de sinteze şi a altor industrii necesită cantităţi din ce în ce mai mari de cauciuc, care pentru 1960 se estimează la circa 20—25 000 t/an.

Înfiinţarea industriei de fabricare a cauciucului sintetic ca o nouă ramură a industriei noastre chimice de sinteză, înseamnă în acelaşi timp întărirea independenţei şi puterii noastre economice, şi de apărare a patriei, precum şi o valorificare raţională şi economică a unor gaze-deşeuri.

Ţara noastră dispune, aşa cum s-a spus, de o bază serioasă de materii prime, pentru fabricarea cauciucului încît R.P.R. producînd cauciuc sintetic din materii prime indigene, poate deveni din ţară importatoare de cauciuc, o ţară exportatoare.

În directivele celui de al doilea Congres al P.M.R., pentru dezvoltarea economiei naţionale în cel de al doilea cincinal, se prevede construirea unei uzine de cauciuc sintetic cu o capa-

citate finală de 50 000 t/an, utilizînd ca materie primă gazele petrolifere.

Realizarea acestei uzine este posibilă deoarece avem în permanență sprijinul și experiența înaintată a U.R.S.S. prin livrare de utilaje și proiecte de înaltă calitate, precum și sprijinul țărilor prietene de democrație populară.

Procedeul cel mai economic, care ar putea fi aplicat în această uzină, este procedeul pornind de la gazele de rafinărie, utilizînd după separarea în componenți, în primul rînd fracțiunea butan-butilene, sau butanul din gazele de sondă, iar în al doilea rînd etilena.

La data actuală, noi nu dispunem de experiență sau cercetări propii avansate în problema fabricării cauciucului sintetic, încît procedeul ce se va aplica va fi în funcție de :

— baza de materii prime disponibile ;

— procedeul accesibil pe bază de ajutor tehnic complex (în această direcție, s-a și încheiat un acord cu U.R.S.S.)

Menționăm totuși în concluzie, că procedeul de obținere a cauciucului sintetic din alcool etilic, nu este irațional, ci oferă, în anumite împrejurări, un cauciuc sintetic ceva mai scump decît procedeul butan-butilene.

Procedeul pe bază de alcool este mult răspîndit în U.R.S.S. ; în S.U.A. sînt răspîndite procedeele pornind din butan și butilene. După cel de al 2-lea război mondial, în S.U.A. fabricile de producere a cauciucului sintetic din alcool, utilizînd procedeul Ostromîslenschi , au fost închise, deoarece prețul cauciucului sintetic obținut nu rezistă concurenței cauciucului sintetic obținut din butan sau butilene.

În 1953 însă, aceste fabrici au fost redeschise cu tot prețul de vînzare mai scump, deoarece necesitățile au impus aceasta ; pe de o parte, datorită faptului că fabricile de butilene nu lucrau la capacitatea normală din lipsă de butilene care mergeau pentru îmbunătățirea indicelui octanic la benzinele de calitate superioară, iar pe de altă parte consumul crescînd de cauciuc impunea noi cantități [28].

Astfel în 1953, în S.U.A, cînd s-au redeschis fabricile de cauciuc pe bază de alcool etilic, prețul de revenire al cauciucului sintetic era : (în cenți/lb SKS).

Tabela 8

Denumirea uzinei	Dapacitatea de prod. de butadienă t/an	Prețul total al materiei prime	Prețul de revenire
Uzina 877 Baritown (butan)	49 000	10,50	17,50
Uzina 1278 Louisville (pe bază de alcool sintetic)	87 000	17,42	23,64

Prețurile de mai sus sînt în funcție de prețul materiei prime : butan sau alcool, respectiv etilenă.

Avînd toate condițiile creiate, rămîne o sarcină de cinste a tuturor tehnicienilor din R.P.R. de a munci și lupta cu perseverență pentru a duce la îndeplinire prevederile Congresului al II-lea al P.M.R. pentru realizarea a unei uzine de cauciuc sintetic pe bază de gaze petrolifere.

Bibliografie

1. *M.J.Deuth* : Dezvoltări și tendințe în domeniul cauciucului sintetic. Congresul de chimie industrială. Bruxelles 1955.
2. *** The science of Petroleum vol. V. part. I.
3. *** Idem, partea II-a
4. *** Cauciucul GRS în Franța din Revue générale de caoutchouc vol. 32 nr. 12/1955.
5. *Chimice M.I.* : Prelucrarea chimică a petrolului și a gazelor naturale, I D T 1955.
6. *Goldstein R.* : Prelucrarea chimică a petrolului p. 103. Moscova 1952.
7. *Vigdorovici G.D.* : Cauciucul rece polimerizat la temperatură joasă Himiceskaia promîslenosti nr. 1/1954, trad. I.D.T. 1/1954.
8. *Iașmaskaia F.I.* : Anvelope de cauciuc fără camere, Himiceskaia promîslenosti nr. 4/1955, trad. I.D.T.
9. Idem Anvelope fără cameră care nu prezintă pericol de accidente, Himiceskaia promîslenosti nr. 6/1954 trad. I.R.T.
10. Idem Anvelope fără cameră care nu prezintă pericol de accidente, Himiceskaia promîslenosti nr, 6/1954 trad. I.D.T.
11. Cauciucuri cu ulei, Himiceskaia promîslenosti nr. 4/1954
12. *Kisielow W* : Utilizarea țițeiului și a gazului natural ca materii prime chimice C.S. Mine și Petrol, I.D.T. 1/1954.
13. *** Principalele centre de producție de cauciuc sintetic din blocul sovietic. Revue générale de caoutchouc 12/1954.
14. *Solomon O.* : Sinteza stirenului Revista de Chimie nr. 1/1954.
15. *** Un nou polimer pe bază de polietilenă cu proprietățile cauciucului. Himiceskaia promîslenosti 8/1954. I.D.T.
16. *Springer A* : Cauciucul sintetic, Berlin, 1952.

16 bis *** Révue Générale de caoutchouc nr. 5/1955.

17. Révue générale de caoutchouc nr. 5/1955.

17 bis Révue générale de caoutchouc nr. 10/955 și 8/955.

18. *Sherwood W.* : Butadiena, Chemie et industrie vol. 73 nr. 2/1955

19. *** Rev. L'industrie de pétrole nr. 12/954 și nr. 5/955.

19 bis L'industrie du pétrole nr. 1—4/956.

20. *Burke O. W.* : Procesul de producere a butadienei : vol. Light hydrocarbon analysis.
21. *** Die Produktionsentwicklung der westdeutschen Kautschukindustrie din rev. Kautschuk und Gummi vol. 5/54.
22. — La conjuncture caoutchouc traduite en graphiques RGC vol. 32 nr. 4/1955.
23. *Gerritsere J.Cl* : Kautschuk in Sowjetblok din rev. Kautschuk unde Gummi nr. 5/954.
24. *Baumann D.P.* : Die Grosstechnische Erzeugung von synthetischen Kautschuk din rev. Kautschuk und Gummi vol. nr. 7/954.
25. *Baumann P.* : Perspectivele sintezei de cauciuc în Germania, Kautschuk und Gummi 2/953.
26. *Klein W.* : Studiul sintezei de cauciuc în America și Germania, Kautschuk und Gummi Apr. 1952.
27. *** Colecția L'industrie du petrole pe 1955.
28. *** Colecția Révue Générale de caoutchouc 1953, 1954, 1955
29. *** Ind. Rubber Journal din 15. XII. 1952.
30. *** Chemical and Engineering Sept. 1955.
31. *Vandor J.* : Posibilitățile de fabricare a butadienei ținînd seama de situația materiilor prime indigene, Magyar kemikusok Lapja nr. 6/952 Dos. I.D.T. 18249.
32. *Popescu G.I.* : Alcoolul etilic. Revista de Chimie 4/1954.
33. *Hruby M.* : Analiza tehnico-economică a producției de acetilenă. Chemicky prumysel 10/1955.

34. *** Chem. Eng. Progress, 61 nr. 9,306, 1954.
35. *Sherwood P.W.*: Chem. Age 71. nr. 48, 1343, 1954.
36. *Reilly P.M.*: Chem. Ind. Canada 5,41, 1953.
37. *Beesley, Whipp B*: Chem and Ind. 550, 1953.
38. *** Oil Gas J 52,100, 1953.
39. *Baumann G.P.* şi *Schmidt A.R.*: Petroleum Raffiner, 156, 1954.
40. *Borrows E.J., Seddon W.C.* Chem. Eng. News 31, 2666, 1953.
41. *Tracy C.W.*: Chem. and. Ind. 557, 1953.
42. *Litvin O. B., Friedstein I.L.*: Obţinerea butadienei din *n*-butan şi *n*-butilene, Himiceskaia promislenosti nr. 8/1955.
43. *Smirnov N. I.*: Cauciucuri sintetice, Goshimizdat 1954.
44. *Ghinstiling*: Schemele tehnologice moderne pentru obţinerea şi prelucrarea hidrocarburilor gazoase. Moscova 1947.
35. *Nekrasov A.S.* şi *Crenţel B.A.*: Prelucrarea chimică a hidrocarburilor gazoase trad. Ed. Tehnică 1954.
46. *** Chemische Industrie nr. 8/956 pag. 459 ş.a.
47. *Springer A.*: Materiile prime şi introducerea în tehnologia cauciucului. Trad. din l. germană de I.D.T./1956.

MATERIALE DE CONSTRUCŢIE ANTICOROSIVE LA FABRICAREA ACIDULUI FOSFORIC DE EXTRACŢIE

Ing. L. SCHWARTZ

Acidul fosforic de extracţie se fabrică din acid sulfuric şi o rocă fosfatică, conform schemei de mai jos.

Desfăşurarea procesului de fabricaţie comportă trei faze: reacţie, filtrare şi evaporare.

În faza de reacţie, roca fosfatică, constînd în cele mai multe cazuri din fluorapatită [$Ca_5(PO_4)_3F$] este tratată cu acid sulfuric şi acid fosforic într-o serie de reactoare plumbuite sau cauciucate, prevăzute cu agitator şi dispuse în cascadă *7*, *8*. Cea mai mare parte a pulpei se recirculă; apele de spălare sînt de asemenea reîntoarse în circuit.

Are loc, după toate probabilităţile, o dizolvare a rocei fosfatice în pulpa recirculată, precum şi formarea de către H_3PO_4 din apele de spălare, a fosfatului monocalcic (în special):

$$Ca_5(PO_4)_3F + 7\,H_3PO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5\,Ca(H_2PO_4)_2 + HF$$

Fosfatul monocalcic reacţionează apoi cu H_2SO_4 formînd acid fosforic şi gips, semihidratat sau anhidrit, în funcţie de temperatura şi concentraţia acidului fosforic.

În cele mai multe cazuri este de dorit formarea gipsului:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2H_3PO_4$$

Separarea acidului fosforic de sulfatul de calciu format (fosfogipsul) se face cu ajutorul unor filtre orizontale sau cu tambur *9*.

Pînza de filtru este confecţionată dintr-o ţesătură de lînă care prezintă o durabilitate în utilizare destul de mare şi dă un filtrat limpede.

Acidul fosforic rezultat conţine aproximativ 20 — 26% P_2O_5. Pentru obţinerea unui acid concentrat (37 — 50% P_2O_5) este necesară o evaporare. Această operaţie se poate face fie cu un evaporator cu vacuum *12*, sistem Swenson, fie într-o instalaţie de evaporare de tipul Hemiko (barbotarea intensă a gazelor fierbinţi de combustie printr-un strat de acid supus evaporării).

La concentrarea acidului fosforic de extracţie, odată cu vaporii de apă se degajează şi tetrafluorura de siliciu care hidrolizîndu-se, formează bioxid de siliciu şi acid fluosilicic.

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6$$

Sumara expunere de mai sus ne poate da o imagine a complexităţii problemelor de coroziune existente în procesul de fabricaţie de care ne ocupăm.

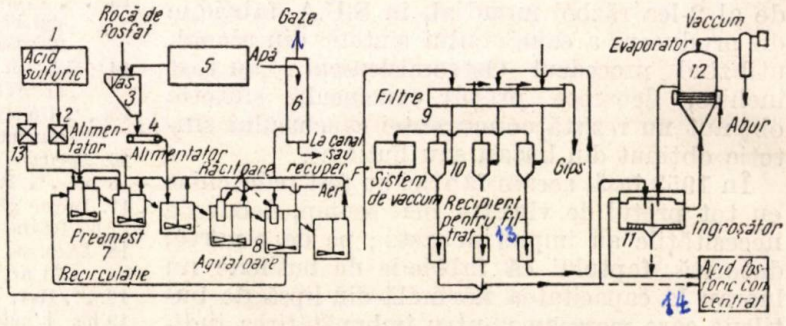


Fig. 1. Schema de fabricaţie a H_3PO_4 de extracţie.

Conţinutul în fluor din rocile fosfatice este mai dăunător decît acidul fosforic însuşi. Acidul sulfuric contribuie şi el la intensificarea unui proces de coroziune, complicat mai departe de caracterul abraziv al şlamului de fosfogips precum şi de prezenţa sărurilor metalice ca fluosilicatul de sodiu.

Cea mai grea problemă o întîlnim însă în faza de concentrare, dat fiind caracterul extrem de agresiv al acidului fosforic fierbinte care distruge atît materialele metalice cît şi cele nemetalice.

Mediul corosiv în funcţie de faza de fabricaţie a acidului fosforic de extracţie, îl redăm în tabela 1.

În funcţie de solicitarea chimică a fazei de fabricaţie, practica industrială recomandă o serie de materiale menite de a da soluţia cea mai potrivită problemelor de coroziune existente.

Tabela 1

Mediul corosiv, pe faze, în fabricarea H_3PO_4

Faza de reacție I.	1 Soluție :	32 % P_2O_5 3 % H_2SO_4 1,5 % F 0,7 % gips
	2 Gaz : aer cu urme de HF și SiF_4	
Faza de filtrare II.	3 Filtrat :	32 % P_2O_5 3 % H_2SO_4 1,5 % F
	4 Prima spălare :	22 % P_2O_5 2 % H_2SO_4 1,8 % F
	5 A doua spălare :	5 % P_2O_5 0,75 % H_2SO_4 1,2 % F
Faza de concentrare III.	6 Soluție : analiza tipică	38 % P_2O_5 2—3 % H_2SO_4 0,2 % CaO 0,4 % MgO 0,3 % Fe_2O_3 0,8 % SiO_2 1—1,5 % F
	7 Inscrustații : analiza tipică	55 % F 10 % CaO 5 % SiO_2 10 % P_2O_5

În cele ce urmează ne propunem să prezentăm succesiv aceste materiale, călăuziți fiind și de posibilitatea procurării lor.

Lemn. Efectul acidului fosforic asupra lemnului, este intermediar între acel al acizilor organici necorosivi și al acizilor anorganici neoxidanți ca HCl și H_2SO_4.

Părerile sînt împărțite în privința celei mai corespunzătoare specii de lemn (brad, pin etc). Se consideră că el este satisfăcător pentru H_3PO_4 de 10 %; un acid concentrat acționează destructiv asupra lemnului, fiind necesară în acest caz aplicarea unei căptușeli.

Se citează cazuri cînd, în unele împrejurări, rezervoarele de lemn au servit în exploatare 17 ani sau chiar mai mult. Materialul utilizat a fost un lemn de brad de 15 cm grosime, iar căptușeala din plumb și cărămidă antiacidă sau numai aceasta din urmă. Acidul manipulat a fost de 50 — 75% H_3PO_4 la 75°C.

Lemn impregnat. Lemnul impregnat cu bachelită oferă o rezistență superioară lemnului natural.

Se precizează că lemnul bachelitizat rezistă bine, între alte solicitări chimice, și la acțiunea acidului sulfuric (pînă la 70% la 100°C), la acțiunea acidului fosforic (25 — 75% la 90°C) precum și la amestecul acestora.

Plumb. Plumbul este larg utilizat în fabricarea și manipularea acidului fosforic, fiind considerat satisfăcător de rezistent.

Date verificate în practică au arătat că rezistența plumbului față de un acid fosforic pur, este cu totul satisfăcătoare, iar față de acidul impurificat cu acid sulfuric, excepțional de bună (fapt datorit formării peliculelor insolubile de sulfat și fosfat de Pb).

Pentru acidul pur, plumbul este utilizat în concentrații mergînd pînă la 80% H_3PO_4 la 200°C, iar în cazul acidului impurificat pînă la 85% concentrație (H_3PO_4).

Lemnul, sau oțelul căptușit cu Pb s-au arătat foarte satisfăcătoare în construirea rezervoarelor concentratoarelor, conductelor etc, iar ușurința confecționării serpentinelor de Pb a dus la utilizarea lor în evaporatoarele plumbuite, pentru concentrarea acidului.

Cauciuc. Căptușeala de cauciuc este întrebuințată în mod frecvent la fabricarea, depozitarea și manipularea acidului fosforic.

Conductele cauciucate, în special, tind să înlocuiască conductele de plumb, față de care oferă avantajul economicității.

Limita practică de utilizare a cauciucului este de 85% conc. H_3PO_4 la o temperatură de 85°C.

Pentru procesele de lucru implicînd temperaturi superioare, se poate proiecta o căptușeală de cauciuc cu un strat intermediar de cărămidă antiacidă.

În asemenea cazuri, temperatura de lucru și încălzirea prin cărămidă trebuie să fie controlată astfel încît să se limiteze un maximum de temperatură la suprafața cauciucului de circa 85°C.

Cărbune și grafit. Atît cărbunele amorf, cît și grafitul (impermeabilizat sau nu) sînt inerte față de acidul fosforic de toate concentrațiile uzuale.

În ceea ce privește grafitul impermeabilizat cu bachelită, există o limită de temperatură la 170°C. Toate aceste materiale au fost găsite satisfăcătoare în instalațiile pilot sau industriale pînă la o concentrație de 85% H_3PO_4 la fierbere, sub presiune normală.

Majoritatea aplicațiilor grafitului impermeabilizat o constituie pompele, ventilele, conductele, răcitoarele pentru toate concentrațiile de acid fosforic, tuburi pentru evaporatoare în vid etc.

Studiile de coroziune privind materialele de căptușire pentru producția unui acid fosforic concentrat indică grafitul drept cel mai corespunzător material. Acidul fosforic contaminat cu fluoruri, sulfați, HF, H_2SO_4, nu are nici un efect asupra materialului.

Oțel inoxidabil. Comportarea oțelului inoxidabil față de acidul fosforic este diferită: în unele cazuri poate fi utilizat cu succes, iar în altele sînt de întîmpinat dificultăți care cresc odată cu temperatura și concentrația acidului. Sursa acestor neregularități de comportare o constituie prezența fluorurilor din roca de fosfat.

Aliajele nichel-crom cu un conținut înalt în molibden (15 — 20%) sînt singurele care rezistă tuturor condițiilor. Aliajele cu un conținut mai

redus de molibden nu au o comportare similară, procentul de carbon şi tehnologia turnării influenţînd considerabil calitatea materialului.

Lucrări de laborator. Pe baza materialului documentar expus, s-au efectuat la ICECHIM o serie de lucrări experimentale menite să verifice, prin prisma datelor furnizate de literatură, rezistenţa la coroziune a unor materiale neutilizate încă la noi în practica industrială de fabricare a acidului fosforic de extracţie.

Aceste materiale sînt:

1. Plumb cu un conţinut în cupru de 0,06%.
2. Cauciuc.
3. Lemn impregnat cu bachelită.
4. Grafit impermeabilizat cu bachelită.

Vom expune succesiv lucrările executate:

Studiul rezistenţei la coroziune a plumbului. Literatura menţionează influenţa pozitivă a cuprului, ca impuritate, asupra stabilităţii chimice a plumbului faţă de H_2SO_4, ilustrîndu-se această afirmaţie prin date practice de exploatare.

Caracteristica principală a plumbului recomandat de literatură, faţă de plumbul produs în ţară (Tc STAS 664 — 49) o constituie conţinutul în cupru, mai mare de circa 10 — 12 ori la plumbul recomandat, decît la plumbul indigen.

Pentru a verifica comportarea acestui plumb în condiţiile de fabricaţie a acidului fosforic, s-au turnat compoziţii cu 0,06% şi 0,09 % Cu.

S-a turnat de asemenea şi un aliaj de Pb tare, cu un conţinut de 6% antimoniu. Plăcuţele turnate au fost apoi laminate, confecţionîndu-se tăbliţe de 1 mm grosime, din care s-au tăiat eşantioanele necesare studiului de coroziune.

Acest studiu a fost executat în paralel, prin două metode:

1. Prin măsurarea potenţialului de electrod.
2. Prin imersie totală (pierdere în greutate).

Mediul corosiv a fost următorul amestec:

40 g H_3PO_4
25 g H_2SO_4 } la 100 cm³ soluţie
3,3 g NaF

Atît curbele de variaţie a potenţialului de electrod (în funcţie de timp) cît şi pierderea în greutate a diverselor sorturi de Pb au furnizat următoarele date:

a) În condiţiile experimentate, materialul cel mai rezistent îl constituie plumbul aliat cu 6% Sb.

b) Plumbul aliat cu cupru este mai puţin atacat decît plumbul obişnuit (Tc).

Studiul rezistenţei la coroziune a cauciucului. S-a plecat de la necesitatea stabilirii unei calităţi de cauciuc, care să corespundă cel mai bine solicitării chimice care ne interesează. În acest scop au fost încercate următoarele sorturi:

1. Cauciuc natural
2. Buna S
3. Perbunan
4. Perbunan + PCV (policlorură de vinil).

Drept indice principal al stabilităţii chimice faţă de mediul corosiv, s-a considerat rezistenţa la umflare a cauciucului. (Coeficientul de rezistenţă la umflare „Ku" este raportul dintre produsul limitei de rezistenţă la tracţiune şi a alungirii relative, înainte şi după atac).

Cauciucul este considerat ca stabil faţă de acţiunea unui mediu oarecare, dacă, după încercarea probelor în mediul respectiv timp de 10 zile, coeficientul de umflare este egal cu minimum 0,8.

Mediul de reacţie ca mai sus.

Durata de atac a fost de 200 ore, la o temperatură de 90...100°C.

După terminarea experimentării s-a constatat:

Coeficientul de umflare „Ku" a variat la primele trei sorturi de cauciuc între valorile 0,3 — 0,4, în timp ce la amestecul Perbunan + + PCV a rămas practic egal cu unitatea.

Concluzia ce se impune este că, în condiţiile experimentate, amestecul Perbunan + PCV este cel mai corespunzător. Acest sort de cauciuc a fost elaborat la ICECHIM.

Determinarea rezistenţei la coroziune a grafitului impermeabilizat cu bachelită (grafen). În stadiul actual de fabricaţie, piesele de grafen produse în ţară au încă un caracter de prototip.

Lucrările de laborator au avut drept scop, pe lîngă o verificare a rezistenţei materialului şi urmărirea influenţei pe care o are impermeabilizarea incompletă asupra rezistenţei la coroziune.

Pentru aprecierea acestei rezistenţe, s-au luat drept indici, atît variaţia în greutate, cît şi variaţia caracteristicelor mecanice, după atac.

Experimentarea s-a făcut pe prizme şi cuburi parţial şi total impregnate.

Mediul corosiv a fost acel amintit anterior, iar durata de atac a variat între 180 — 200 ore, temperatura menţinîndu-se între 100..110°C.

Rezultatele obţinute au fost următoarele:

Probele parţial impermeabilizate au prezentat o creştere în greutate de 18% în timp ce probele complet impermeabilizate de numai 10%.

Rezistenţele mecanice au scăzut la probele parţial impermeabilizate (cu circa 15 %) în timp ce la probele complet impermeabilizate s-au menţinut practic aceleeaşi.

Materialul n-a fost afectat de atacul la care a fost supus, putînd fi considerat perfect rezistent.

Rezistenţa la coroziune a lemnului impregnat cu bachelită. Verificarea acestui material neutilizat încă în practica noastră, industrială, s-a efectuat prin urmărirea influenţei atacului asupra proprietăţilor mecanice.

S-au confecţionat cuburi şi prizme din lemn de fag care au fost imersate în bachelită şi

supuse apoi unui tratament termic de coacere, pentru impermeabilizare.

Probele astfel obţinute au suferit atacul în mediul amintit anterior, timp de 140 ore, la temperatura de 80...90°C.

Deşi impermeabilizarea nu a fost executată în profunzime, totuşi probele de lemn impreg

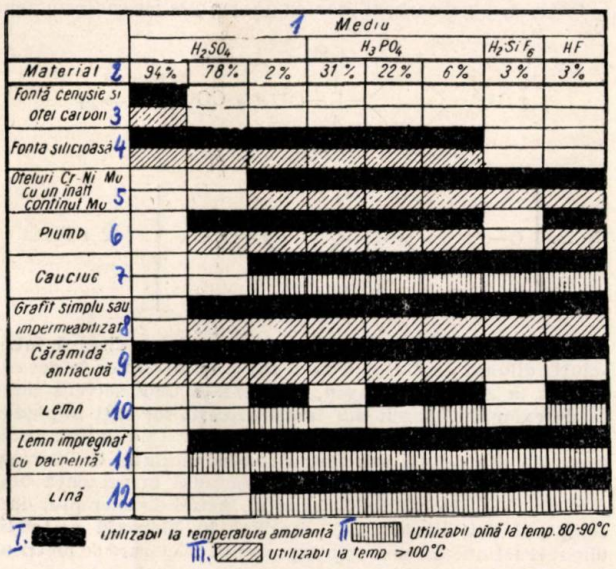


Fig. 2 Grafic reprezentînd limitele de utilizare a diferitelor materiale de construcţie pentru fabricarea acidului fosforic

nate au arătat o diminuare a caracteristicilor mecanice cu 15 — 20% mai mică decît a lemnului natural.

Se poate trage concluzia că înlocuirea lemnului natural cu lemnul bachelizat în fabricarea acidului fosforic de extracţie este indicată şi economică.

Concluzii. Expunerea documentară a celor mai importante materiale de construcţie utilizate în fabricarea acidului fosforic de extracţie completată cu lucrările de laborator efectuate, poate fi concretizată în graficul de mai sus.

După cum se constată, grafitul impermeabilizat cu bachelită acoperă domeniul de utilizare pentru solicitarea chimică atît de agresivă a fazei de concentrare, iar cauciucul poate înlocui cu succes plumbul, atît ca material de căptuşire (reactor), cît şi ca material de construcţie (conducte).

Lemnul impregnat se impune de asemenea ca un material interesant prin utilizările la care se pretează.

De altfel, toate materialele menţionate constituie — în limitele arătate — soluţii satisfăcătoare în problemele de coroziune existente.

Bibliografie

[1] *Pozin M. E.*: Tehnologia sărurilor minerale. Ed. Tehnică 1953, 380.
[2] *Lee J. A.*: Materials of constructions for chemical process industries. London, 1950, p. 266—284.
[3] *Kirk* şi *Othmer*: Encyclopedia of chemical technology, 1951, VI.
[4] * * *: Himicescaia Promişlennosti, februarie 1955. p. 119.
[5] * * *: Industrial Chemist, august 1954, p. 369.
[6] * * *: Industrial and Eng. Chemistry, iulie 1949, p. 1319.
[7] * * *: Chemical Abstracts, vol. 43, 1949, pag. 7649.
[8] * * *: Chemical Eng. 1950, noiembrie, p. 129.
[9] * * *: Corrosion, octombrie, 1946, nr. 4, p. 219.
[10] * * *: L'industrie chimique, 1947, nr. 354, ianuarie, p. 13
[11] * * *: Chimie et Industrie, iunie 1950, p. 617.
[12] * * *: Chem. Farbik. 1941, nr. 17, p. 312.

CRONICĂ

În zilele de 4—6 iunie 1957 a avut loc la Detmold un simpozion privind chimia cerealelor, organizat de Asociaţia pentru cercetarea cerealelor.

*

Un simpozium privind mijloacele pentru protecţia împotriva incendiilor, a avut loc la Berlin în zilele de 4—7 iunie a.c.

*

La Karlsruhe a avut avut loc între 5 şi 8 iunie un simpozion al Asociaţiei germane a uzinelor de gaz şi apă.

*

La Bordeaux a avut loc între 10 şi 15 iunie adunarea generală a Asociaţiei Tehnice a Industriei Gazului din Franţa.

*

Între 11 şi 16 iunie a avut loc la Berlin o expoziţie a progreselor tehnicii farmaceutice şi medicale precum şi al şaselea congres asupra progreselor în medicină.

*

Societatea germană de farmacologie a ţinut la Freiburg între 13 şi 15 iunie al 23-lea congres.

Societatea canadiană a industriei de gaz organizează la Jasper Alberta între 23 şi 27 iunie un simpoziom.

*

Asociaţia germană a inginerilor şi chimiştilor din industria de celuloză şi hîrtie a ţinut un colocviu între 25 şi 28 iunie la Heidelberg.

*

La Düsseldorf a avut loc în zilele de 27—28 iunie 1957 un Congres pentru metalurgia pulberilor.

*

Al VII-lea Congres internaţional de igienă a muncii are loc la Helsinki între 1 şi 6 iulie. În afară de următoarele conferinţe plenare: evaloarea invalidităţii, codurilor de igienă industrială şi zgomotele industriale, precum şi de un simpoziom cu tema: omul şi tehnica, programul se va desfăşura în cadrul următoarelor trei secţii: aspecte generale şi sociale, patologia şi igiena muncii şi activitatea sanitară în uzine.

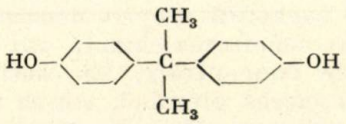
*

Societatea britanică de chimie organizează la Londra în zilele de 8—9 iulie un simpoziom privind acţiunea solvenţilor în mecanismele de reacţie, iar la Glasgow, în zilele de 11 şi 12 iulie un simpoziom privind compuşii terpenoizi.

POLICARBONAŢII, UN NOU TIP DE MASE TERMOPLASTICE

Prin condensarea 4,4'-dioxidifenil-alcanelor cu fosgen, sau prin reesterificarea lor cu diesterii acidului carbonic,s-au obţinut policarbonaţii, care sînt compuşi macromoleculari termoplastici cu proprietăţi fizice foarte avantajoase.

4,4'-dioxidifenil-alcanul cel mai simplu şi cel mai cunoscut este 4,4'-dioxidifeni-2,2-propanul :



care serveşte, de asemenea, ca materie primă la fabricarea răşinilor epoxilice. Acest compus este sintetizat din fenol şi acetonă, în prezenţa acizilor minerali tari. S-a constatat că randamente bune se pot obţine folosind drept catalizator acid sulfuric de o concentraţie cel mult 75 % (pentru a împiedeca formarea compuşilor sulfonaţi, solubili în apă) şi lucrînd la o proporţie între acetonă-fenol, de 1 :3,7. Temperatura nu trebuie să depăşească 80°C în vederea evitării formării produselor secundare răşinoase.

Cetonele dau în majoritatea cazurilor 4,4'-dioxidifenil alcane cu randamente bune, pe cînd aldehidele sînt mai puţin adecvate, din cauza formării unor răşini care îngreuiază purificarea produsului sintetizat. Deoarece purificarea dioxidifenil-alcanelor prin distilare este foarte dificilă, din cauza instabilităţii lor termice, este foarte important să se obţină produse bine cristalizabile, care sînt libere de compuşi mono sau polifenolici. Folosind la sinteza policarbonaţilor bifenoli, se evită formarea compuşilor macromoleculari cu reţea tridimensională.

Pînă în prezent au fost preparate numeroase 4,4'-dioxifenil-alcane, dintre care menţionăm următoarele :

4,4'-dioxidifenil-metan, 4,4'-dioxidifenil-etan, 4,4'-dioxidifenil-1,1-heptan, 4,4'-dioxidifenil-2,2-propan, 4,4'- dioxidifenil-fenil-metan ; 4,4'-dioxidifenil-1,1-ciclopentan, 4,4'-dioxidifenil-etil-fenil-metan ; 4,4'-dioxi- 3,3'-diizopropil-difenil-2,2-propan, 4,4'-dioxi-3,3'-5,5'-teraclor-difenil-2,2-propan, 4,4'-dioxidifenil-β,β-decalină etc.

Este de remarcat varietatea acestor compuşi, dintre care mulţi se obţin cu randamente bune din materii prime uşor accesibile.

Pentru obţinerea policarbonaţilor pe scară industrială se poate lucra după următoarele metode :

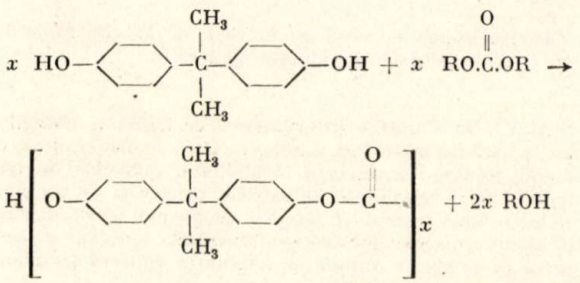
1. Reesterificarea compuşilor dioxi cu ajutorul diesterilor compuşilor hidroxilici monofuncţionali, aromatici sau alifatici ai acidului carbonic ;

2. Reesterificarea bis-alchil, sau bis-aril carbonaţilor compuşilor dioxi, cu ei înşuşi sau cu alţi compuşi dioxi ;

3. Reacţia compuşilor dioxi cu fosgen, în prezenţa substanţelor alcaline, care se combină cu acidul clorhidric format ;

4. Reacţia diesterilor acidului clorcarbonic al compuşilor dioxi, cu alţi compuşi dioxi, în prezenţa alcalilor.

Resterificarea după metoda 1, are loc conform ecuaţiei :

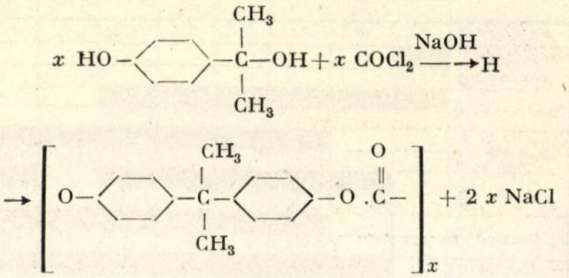


Pentru obţinerea compuşilor macromoleculari, catalizatorii alcalini de reesterificare trebuie să fie neutralizaţi în cursul reacţiei care se desăvîrşeşte apoi în prezenţa catalizatorilor acizi.

Diesterii acidului carbonic cu fenolii, ca de exemplu carbonat de difenil, de discresil sau de dinaftil, la încălzire cu compuşi aromatici dioxi la 150...300°C, formează policarbonaţii compuşilor dioxi, eliberînd concomitent fenolii respectivi. Această reacţie poate fi accelerată, lucrînd în vid, sub agitare şi în prezenţa catalizatorilor, mai ales alcalini.

În condiţii de lucru strict controlate se pot obţine după această metodă compuşii macromoleculari cu greutăţi moleculare de pînă la aproximativ 50 000.

Obţinerea policarbonaţilor cu fosgen are loc conform reacţiei :



În mod practic, 4,4'-dioxidifenil-alcanele se dizolvă într-o soluţie diluată de hidroxid de sodiu şi se introduce în această soluţie, la 20...30°C fosgen, în prezenţa unui solvent inert, ca de exemplu benzen sau toluen. Aceşti solvenţi împiedică formarea carbonatului de sodiu din fosgen şi policarbonaţii se precipită din soluţie sub formă solidă, umflată. Se lucrează mai bine dacă esterificarea este executată în prezenţa unui solvent, care dizolvă policarbonatul. Astfel de exemplu, dacă compusul 4,4'-dioxidifenil, dizolvat în hidroxid de sodiu diluat reacţionează cu fosgen în prezenţă de clorură de metilenă se formează policarbonaţi de greutate moleculară joasă, care la o agitare îndelungată, sau mai bine prin acţiunea catalizatorilor (baze cvaternare de amoniu) se transformă în compuşi macromoleculari. Greutatea moleculară a acestor polimeri poate fi reglată, prin adăugarea de inhibitori. Policarbonatul obţinut sub formă de pastă vîscoasă se spală cu apă fierbinte pentru eliminarea electroliţilor. Solventul se regenerează. După această metodă se pot obţine policarbonaţi cu greutate moleculară pînă la 150 000.

Apropape toţi policarbonaţii şi policarbonaţii micşti obţinuţi din 4,4'-dioxidifenil alcane, se dizolvă în clorură de metilenă, iar mulţi dintre ei în hidrocarburi aromatice, esteri şi cetone. Ei sînt stabili în absenţa apei, acizilor şi alcalilor pînă la peste 300°C, timp îndelungat, în stare topită. De aceea policarbonaţii pot fi prelucraţi fie din soluţie, fie prin formare termoplastică. Din soluţiile lor se pot obţine, după metode cunoscute, fibre, filme şi lacuri. Din topitură se pot obţine, de asemenea, fibre şi filme, precum şi folii, piese suflate, presate şi injectate. Din soluţii concentrate se pot obţine emulsii apoase. Policarbonaţii nu au puncte de topire bine definite, ei se topesc într-un interval de 10...20°C. Punctele de topire variază între 150 şi peste 300°C. Este foarte important că temperatura de congelare a acestor substanţe este foarte înaltă. Ea variază între 130...170°C faţă de cea nylonului 6,6 de 49°C, a polistirenului de 100°C sau a polietilenei de −68°C. Densitatea policarbonaţilor variază între 1,17−1,22.

Policarbonaţii obţinuţi din 4,4' dioxidifenil metan şi etan se cristalizează foarte uşor, au puncte de topire foarte înalte şi sînt insolubile în solvenţi obişnuiţi ; cei care derivă de la 4,4' - dioxidifenil - 2,2 - propan au o tendinţă de cristalizare mai redusă. În general, cu cît mai nesimetrice şi rigide sînt grupele substituente la atomul de carbon central al moleculei, cu atît mai mult se micşorează tendinţa de cristalizare. Toţi policarbonaţii cunoscuţi însă dau la răcire din topitură, independent de viteza răcirii şi de dimensiunile piesei, compuşi incolori şi complet transparenţi, ceea ce înseamnă că mărimea cristalitelor este în orice caz mai mică decît lungimea de undă a luminii vizibile. Spre deosebire de această comportare, soluţiile concentrate ale policarbonaţilor cristalizabili formează uşor geluri cristaline, ceea ce poate produce dificultăţi la prelucrarea lor.

(După Angemandte Chemie nr 20, 1956 pag. 633)

ASUPRA MECANISMULUI DE CROMARE POROASĂ

Ing. Const. I. FIROIU
Candidat în ştiinţe tehnice

A. Studiul porozităţii

Depuneri electrolitice de crom s-au obţinut încă din anul 1854, dar cromarea a căpătat o largă răspîndire abia în ultimii 20 de ani.

În prezent nici un proces galvanostegic nu are o aplicaţie atît de variată cum este cromarea.

Stabilitatea chimică ridicată, rezistenţa mare la uzură şi aspectul frumos, sînt principalele proprietăţi ale cromului electrolitic, care au contribuit la larga sa răspîndire.

Prin cromare se urmăresc două scopuri principale :

— obţinerea unei suprafeţe lucioase şi aspectuoase ;

— ridicarea rezistenţei la uzură.

Realizarea primului scop a dus la *cromarea decorativă*, pentru care este deajuns un strat cu grosimea de 1—2 μ.

Ridicarea rezistenţei la uzură a pieselor cromate a dus la aşa zisa *cromare dură* (compactă), care se caracterizează prin grosimi relativ mari (200μ şi mai mari).

Domeniul de aplicare a cromării dure a fost mult timp limitat, deoarece practica a arătat că în cazul cînd piesele lucrează în condiţii grele de ungere, în special la presiuni şi temperaturi ridicate, rezistenţa la uzură a acestora creşte foarte puţin prin cromare.

Această deficienţă se datoreşte proprietăţilor specifice ale depunerilor de crom, de a fi slab umectate de lichid. De aceea lubrifianţii nu se repartizează uniform pe toată suprafaţa şi sînt slab reţinuţi de aceasta, ceea ce are ca efect înrăutăţirea condiţiilor de lucru a pieselor care funcţionează prin frecare.

De mult timp se ştia că depunerilor electrolitice de crom le este caracteristică prezenţa unei reţele foarte fine (microscopice) de fisuri, a căror adîncime ajunge uneori pînă la metalul de bază. Prezenţa acestor fisuri era considerată un mare neajuns pentru depunerile compacte de crom. Experienţele au arătat, însă, că aceste fisuri îmbunătăţesc condiţiile de lucru a pieselor în frecare şi au constituit punctul de plecare pentru obţinerea aşa numitului *crom poros*.

Astfel s-a ajuns la procedeul electrochimic de obţinere a cromului poros, care constă din atacarea anodică de scurtă durată a pieselor acoperite cu crom compact în diverşi electroliţi. Prin acest procedeu are loc lărgirea şi adîncirea fisurilor apărute în timpul procesului de cromare precum şi formarea de noi canale, astfel încît rezultă o reţea deasă de canale care se intersectează între ele. Acest sistem de canale a fost numit *porozitate canelară*, spre deosebire de *porozitatea punctiformă*, care constă din proeminenţe şi adîncituri pe suprafaţa depunerii de crom.

Depunerile de crom cu astfel de structură posedă o capacitate de umectare cu mult mai mare decît depunerile de crom compact. Lubrifianţii pătrund în pori (canale), sînt reţinuţi de aceştia şi asigură condiţii normale de lucru chiar în acele cazuri cînd piesele sînt insuficient alimentate cu ulei din exterior.

Piesele cromate poros au o mare rezistenţă la uzură. Astfel, cromarea poroasă a segmenţilor şi cilindrilor de la motoarele cu ardere internă măreşte de şase ori rezistenţa lor la uzură.

Cu toate acestea, cromul poros, ca şi cromul compact, avea marele neajuns că micşora rezistenţa la oboseală a pieselor de oţel cromate.

Şi acest neajuns a fost înlăturat recent printr-un procedeu termic simplu, care constă în încălzirea pieselor cromate poros la 400... ...450°C, timp de două pînă la trei ore.

Datorită acestui procedeu, limita la oboseală devine chiar mai mare decît aceea a oţelului necromat.

În felul acesta, s-au creat posibilităţi de folosire a cromului poros în cele mai variate domenii industriale.

Prin respectarea strictă a condiţiilor de lucru s-a ajuns astăzi să se obţină depuneri de crom cu porozităţi foarte variate.

Consideraţii teoretice

Literatura indică trei procedee de cromare poroasă.

Procedeul mecanic. Pe suprafaţa pieselor ce urmează să fie cromate, se creează cu ajutorul instrumentelor tăioase o reţea de zgîrieturi care sînt reproduse şi pe suprafaţa cromată [14].

Procedeul chimic. Piesele cromate sînt supuse atacului chimic cu o soluţie de acid clorhidric, care produce o lărgire şi o adîncire a crăpăturilor microscopice de pe suprafaţa depunerii de crom. [9].

Procedeul electrochimic. Acest procedeu constă în atacarea anodică de scurtă durată a depunerilor de crom în soluţie de acid sulfuric, alcali sau în baie de cromare, care este de fapt electrolitul cel mai întrebuinţat în acest scop. Prin această operaţie are loc lărgirea şi adîncirea crăpăturilor deja existente în depunerea de crom, cum şi crearea de noi canale.

Procedeul electrochimic este net superior celorlalte procedee.

Experienţele au dovedit că depunerile electrolitice de crom prezintă, chiar înainte de atacarea anodică, o reţea de fisuri microscopice. Prezenţa fisurilor în depunerile de crom se datoreşte, aşa cum s-a stabilit experimental, tensiunilor interne de contracţie care apar în procesul de cromare. In această privinţă au fost de acord toţi cercetătorii care s-au ocupat cu studiul porozităţii depunerilor electrolitice.

Cauzele care provoacă aceste tensiuni interne sînt variate, aşa încît actualmente există numeroase ipoteze privind mecanismul de cromare poroasă.

Cauzele principale considerate că dau naştere la tensiuni interne în depunerile electrolitice de crom, sînt următoarele :

1. *Includerea hidrogenului în depunerea de crom ca urmare a descărcării simultane a ionilor de hidrogen cu cei de crom.*

După părerea lui F ö r s t e r [13], hidrogenul care se degajă la catod se distribuie neuniform în grosimea depunerii (primele straturi ale depunerii conţin mai mult hidrogen decît straturile următoare), ceea ce face să apară tensiuni interne.

2. *Transformarea modificaţiei metastabile a cromului în modificaţie stabilă.* M. R. I. W y l l i e [15] socoteşte că degajarea bogată de hidrogen la depunerea cromului şi nichelului contribuie la formarea pe catod a diferitelor modificaţii ale metalului depus.

În funcţie de condiţiile de lucru se poate obţine crom, atît în reţea cubică centrată în interior (forma stabilă), cît şi în reţea hexagonală (forma metastabilă).

Trecerea formei metastabile în cea stabilă este însoţită de apariţia tensiunilor interne de contracţie.

După părerea lui A. S. N e m n o n o v [16], stabilitatea unui tip sau altul de reţea este legată de mărimea cristalelor şi de temperatură.

3. *Gradul mare de dispersie al metalului la începutul electrolizei.* K o h l s c h ü t t e r [19] a ajuns la concluzia că una din cauzele apariţei tensiunilor interne constă în depunerea metalului la începutul electrolizei într-o stare foarte dispersată, cu mare rezervă de energie liberă. Această stare este nestabilă şi trece mai departe în stare stabilă prin mărirea cristalelor. Obţinerea de cristale mai mari duce la micşorarea volumului depunerii, care este însoţită de apariţia tensiunilor interne de contracţie.

4. *Variaţia parametrilor reţelei cristaline pe măsura creşterii cristalelor.* I. V. I o f f e [17] socoteşte că parametrii reţelei stratului superficial se deosebesc de parametrii straturilor interioare.

În cristalele homeopolare, atomii straturilor interioare se atrag cu un număr mai mare de atomi decît în stratul exterior şi prin urmare parametrii reţelei din straturile interioare vor fi mai mici decît parametrii din stratul superficial. Astfel, pe măsura creşterii cristalului, stratul superficial al reţelei devine strat interior, iar în depozit apar forţe care tind să schimbe parametrii reţelei, adică, apar tensiuni de contracţie.

Datorită acestei ipoteze se poate explica apariţia tensiunilor interne de contracţie mai mari în depunerile fin cristalizate în comparaţie cu depozitele formate din cristale mari.

5. *Variaţia distanţei dintre cristalele depunerii.* După unii autori [1], apariţia tensiunilor interne este cauzată de includerea neuniformă a particulelor coloidale în adîncimea depunerii. După formarea depunerii, ca urmare a difuziei, se produce redistribuirea lor, care duce la apariţia tensiunilor interne.

Luate separat, nici una din cele cinci ipoteze nu dă un tablou complet al cromării poroase.

Pentru explicarea cît mai completă a proceselor care se petrec la cromarea poroasă, prezenta lucrare a urmărit în adîncime studiul porozităţii şi apoi, în concordanţă cu noile teorii, studiul tensiunilor interne.

Rezultatele experimentale obţinute au importanţă pentru practică, deoarce diferitele condiţii de lucru stabilite pot fi aplicate direct în practica cromării poroase din ţara noastră.

Determinări experimentale

Porozitatea depunerilor electrolitice de crom poros a fost studiată în funcţie de următorii factori :

1. Densitatea de curent catodică.
2. Temperatura băii de cromare.
3. Concentraţia acidului cromic.
4. Raportul CrO_3/SO_4^{2-}.
5. Concentraţia cromului trivalent.
6. Densitatea de curent anodică.
7. Timpul de atacare anodică.
8. Temperatura de atacare anodică.

Băile de cromare folosite în acest studiu sînt cele indicate în tabela 1.

Pentru experimentare s-au folosit piese cilindrice din oţel şi cupru cu suprafaţa bazei, care se cromează, de 0,0295 dm^2.

Băile de cromare folosite în studiul porozității

Tabela 1

Nr. băii	Compoziția băii de cromare			Raportul CrO_3/SO_4^{2-}
	CrO_3 g/l	Cr_2O_3 g/l	SO_4^{2-} g/l	
1	150	0,68	1,50	100
2	250	1,20	3,32	75
3	250	1,20	2,50	100
4	250	1,20	2,00	125
5	250	1,30	1,58	158
6	350	1,90	3,50	100
7	450	2,60	4,50	100

Anodul de plumb cu 7% Sb a fost astfel construit încît între suprafața lui și aceea a catodului să existe raportul 2/3.

Prin folosirea unui dispozitiv original s-a reușit obținerea unor depuneri de crom uniforme ca grosime.

Operația de atacare anodică pentru crearea porozității a fost efectuată în însăși baia de cromare, imediat după depunerea stratului de crom. Atît cromarea pieselor, cît și atacarea anodică a acestora au fost executate într-un termostat care a permis menținerea constantă a temperaturii cu o precizie de ± 0,5°C.

Distanța dintre anod și catod a fost menținută constant pentru toate experiențele efectuate.

Înainte însă de a prezenta materialul experimental trebuie definite noțiunile de porozitate superficială și porozitate volumetrică, cum și metodele de evaluarea lor cantitativă.

Porozitatea superficială, reprezintă totalitatea canalelor care brăzdează suprafața depunerii.

Metoda de măsurare a porozității superficiale a constat în planimetrarea suprafeței canalelor pe microfotografii cu o mărire de 86 ori.

Porozitatea volumetrică reprezintă volumul porilor atît din stratul superficial, cît și din restul depunerii; ea caracterizează capacitatea de reținere a uleiului.

Porozitatea volumetrică se exprimă curent în mm^3/dm^2.

Determinările de porozitate volumetrică au fost făcute prin metoda de umplere a porilor cu stearină.

1. Influența densității de curent catodice

Influența densității de curent catodice asupra porozității a fost studiată pentru cinci băi de cromare (nr. 1, 2, 3, 5 și 6 din tabela 1).

Regimul de atacare anodică pentru toate probele experimentale cu aceste băi a fost același, și anume :

— densitatea de curent anodică : 40 A/dm^2.

— durata de atacare anodică : 6 minute.

După operația de cromare s-a trecut imediat la operația de atacare anodică în însăși baia de cromare.

Temperatura de atacare anodică a avut întotdeauna aceeași valoare ca și temperatura de cromare.

Rezultatele obținute cu baia nr. 1 sînt prezentate în tabela 2 și în fig. 1.

Tabela 2

Variația porozității și randamentului de curent cu densitatea de curent catodică (baia nr. 1)

Temp. de cromare °C	Densitatea de curent catodică A/dm^2	Densitatea de curent anodică A/dm^2	Timpul de atacare anodică min	Randamentul de curent %	Porozitatea superficială %	Porozitatea volumetrică mm^3/dm^2
50	20	40	6	13,2	13	44
	30	40	6	13,9	7	28
	40	40	6	14,5	14	44
	50	40	6	15,1	23	68
	60	40	6	15,6	33	96
	70	40	6	16,0	45	128
50	30	40	6	12,8	5,5	11
	40	40	6	13,4	3,5	10
	50	40	6	14,0	7,5	19
	60	40	6	14,5	12,0	35
	70	40	6	14,9	20,0	50
	80	40	6	15,3	30,0	70

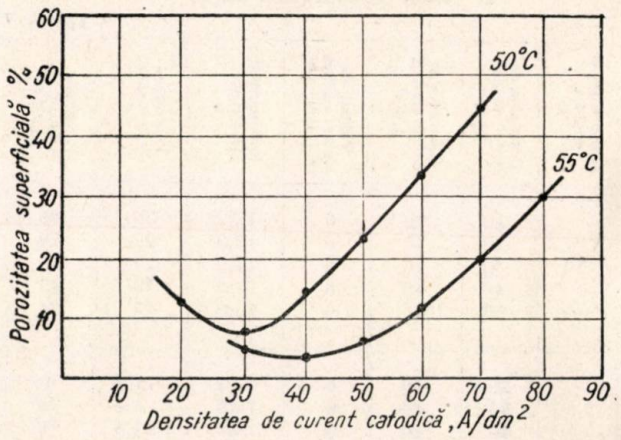


Fig. 1. Variația porozității superficiale în functie de densitatea de curent catodică pentru temperaturile de lucru 50 și 55°C (Baia nr. 1).

Rezultatele experimentale obținute cu baia nr. 2 sînt prezentate în tabela 3, fig. 2 și planșa I-a.

Tabela 3

Variația porozității și randamentului de curent cu densitatea de curent catodică (baia nr. 2)

Temperatura de cromare °C	Densitatea de curent catodică A/dm^2	Densitatea de curent anodică A/dm^2	Timpul de atacare anodică min	Randamentul de curent %	Porozitatea superficială %	Porozitatea volumetrică mm^3/dm^2
50	20	40	6	13,0	19	40
	30	40	6	13,9	14	28
	40	40	6	14,6	24	40
	50	40	6	15,0	34	74
	60	40	6	15,4	42	85

Rezultatele experienţelor obţinute cu baia nr. 3 pentru catozi de oţel (0L 38), sînt prezen-

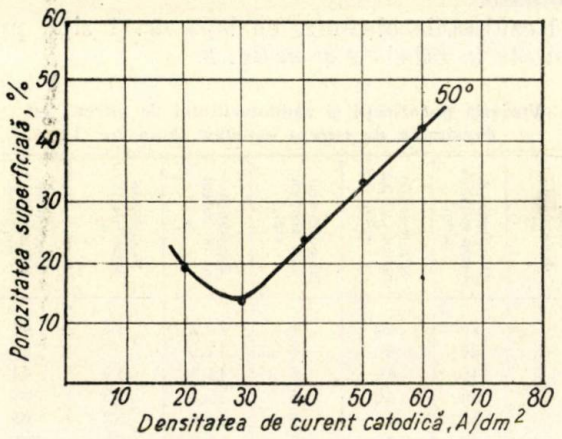


Fig. 2. Variaţia porozităţii superficiale în funcţie de densitatea de curent catodică pentru temperatura de lucru de 50°C. (Baia nr. 2).

tate în tabela 4, şi în fig. 3, iar pentru catozi de crupu, în tabela 5 şi în fig. 4.

Variaţia porozităţii şi randamentului de curent cu densitatea de curent catodică (baia nr. 3)

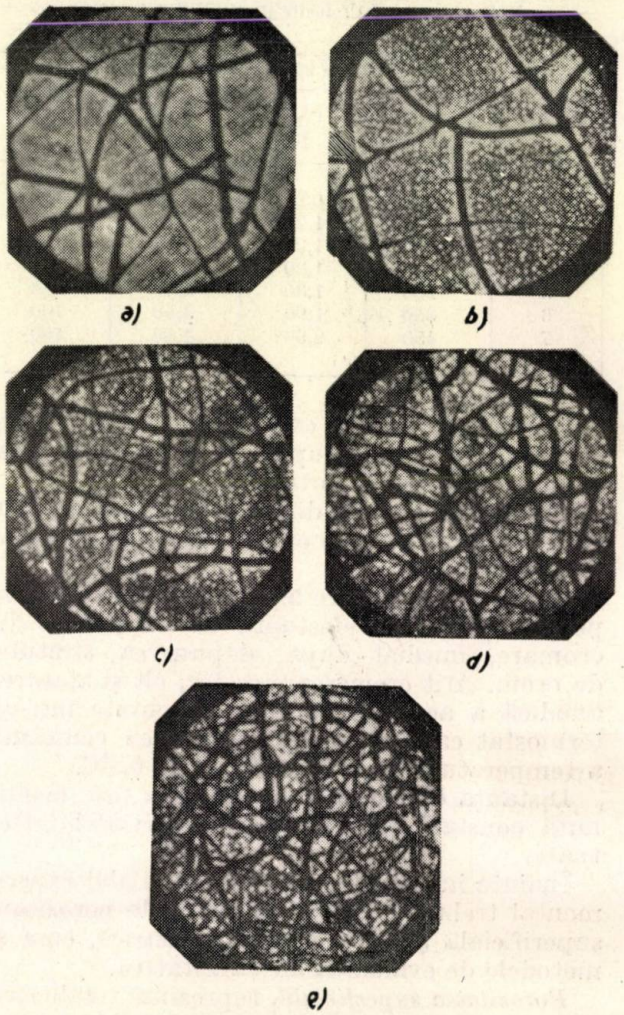
Tabela 4

Temperatura de cromare °C	Densitatea de curent catodică A/dm²	Densitatea de curent anodică A/dm²	Timpul de atacare anodică min	Randamentul de curent %	Porozitatea superficială %	Porozitatea volumetrică mm³/dm²
45	10	40	6	12,2	30	86
	20	40	6	13,2	22	79
	30	40	6	13,9	24	65
	40	40	6	14,5	32	82
	50	40	6	15,0	45	94
50	20	40	6	12,2	11,2	40
	30	40	6	12,9	6,4	28
	40	40	6	13,5	13,2	50
	50	40	6	14,1	21,0	65
	60	40	6	14,6	28,0	93
	70	40	6	14,8	36,0	106
55	30	40	6	12,0	4,35	11
	40	40	6	12,5	3,75	11
	50	40	6	12,9	7,1	25
	60	40	6	13,2	10,0	32
	70	40	6	13,5	14,0	43
	80	40	6	13,9	21,0	65
60	50	40	6	11,7	—*)	—
	60	40	6	12,2	—*)	—
	70	40	6	12,6	—*)	—
	80	40	6	13,0	3,12	7,2

*) Nu se obţine crom poros

În tabela 6 şi în fig. 5 sînt prezentate rezultatele obţinute cu baia de cromare nr. 5.

Rezultatele obţinute cu baia de cromare nr.6 sînt prezentate în tabela 7 şi în fig. 6.



Planşa I. Influenţa densităţii de curent catodice asupra porozităţii depunerilor de crom poros pe elctrozi de oţel (0L 38) la :

$T_K = 50°C$; $CrO_3/SO_4^{2-} = 75$ şi $CrO_3 = 250$ g/l (×86)

Baia nr. 2.

a – $D_K = 20$ A/dm² d – $D_K = 50$ A/dm²
b – $D_K = 30$ A/dm² e – $D_K = 60$ A/dm²
c – $D_K = 40$ A/dm²

Tabela 5

Variaţia porozităţii şi randamentului de curent în funcţie de densitatea de curent catodică (baia nr. 3, pentru catozi de cupru)

Temperatura de cromare °C	Densitatea de curent catodică A/dm²	Densitatea de curent anodică A/dm²	Timpul de atacare anodică min	Randamentul de curent %	Porozitatea superficială %	Porozitatea volumetrică mm³/dm²
50	20	40	6	11,6	10,8	40
	30	40	6	12,3	5,6	25
	40	40	6	12,9	12,0	50
	50	40	6	13,5	18,0	60
	60	40	6	14,0	25,0	75

Din examinarea materialului experimental se constată următoarele :

— porozitatea depunerilor de crom trece printr-un minim ;

— pentru aceeaşi baie de cromare şi acelaşi interval de densitate catodică, minimul de porozitate devine mai evident cu scăderea temperaturii;

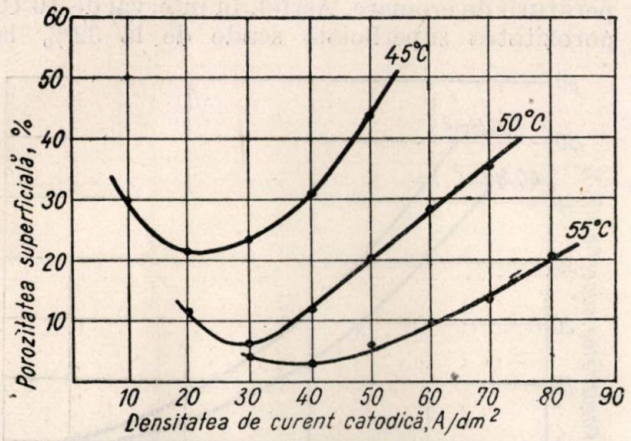


Fig. 3. Variaţia porozităţii superficiale în funcţie de densitatea de curent catodică pentru temperaturile de lucru de 45, 50 şi 55°C(Baia nr. 3).

— pentru acelaşi interval al densităţii de curent, variaţia porozităţii scade cu ridicarea temperaturii de lucru.

Astfel, în cazul băii de cromare nr. 3, în intervalul de numai 10 A/dm² (40—50 A/dm²), porozitatea superficială variază cu 4 procente la temperatura de 55°C, cu 9 procente la temperatura de 50°C şi cu 13 procente la temperatura de 45°C.

Tabela 6

Variaţia porozităţii şi randamentului de curent cu densitatea de curent catodică (baia nr. 5)

Temperatura de cromare °C	Densitatea de curent catodică A/dm²	Densitatea de curent anodică A/dm²	Timpul de atacare anodică min	Randamentul de curent %	Porozitatea superficială %	Porozitatea volumetrică mm³/dm²
45	20	40	6	10,4	2,0	5
	30	40	6	11,1	7,8	11
	40	40	6	11,8	20,0	57
	50	40	6	12,4	32,0	86
	60	40	6	13,0	50,0	97
	70	40	6	13,5	—*)	—
50	40	40	6	10,2	—**)	—
	50	40	6	11,1	3,8	11
	60	40	6	11,9	14,0	41
	70	40	6	12,6	31,0	76
	80	40	6	13,1	55,0	93
	90	40	6	13,5	—*)	—
55	50	40	6	10,4	—**)	—
	60	40	6	10,9	—**)	—
	70	40	6	11,2	—**)	—
	80	40	6	11,5	—**)	—
	90	40	6	11,7	—**)	—

*) Porozitatea obţinută este cea punctiformă, cu o reţea de canale foarte puţin clară.
**) Nu se obţine crom poros.

În general creşterea densităţii de curent catodic are ca efect îngustarea canalelor.

Porozitatea în formă de canale, peste o anumită densitate de curent catodică, a cărei

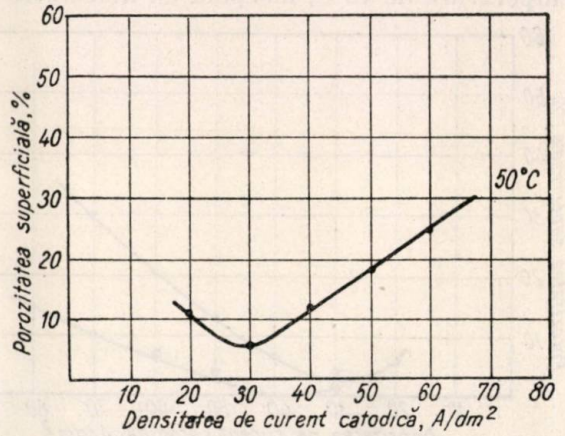


Fig. 4. Variaţia porozităţii superficiale în funcţie de densitatea de curent catodică pentru temperatura de lucru de 50°C. (Baia nr. 3 pentru catozi de cupru).

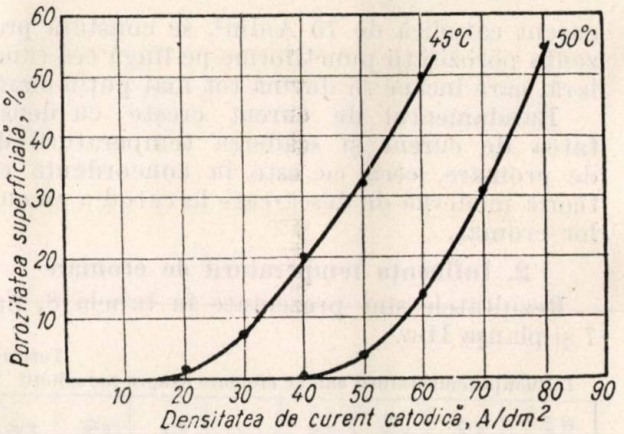


Fig. 5. Variaţia porozităţii superficiale în funcţie de densitatea de curent catodică pentru temperaturile de lucru 45 şi 50°C. (Baia nr. 5).

Tabela 7

Variaţia porozităţii şi randamentului de curent cu densitatea de curent catodică (baia nr. 6)

Temperatura de cromare °C	Densitatea de curent catodică A/dm²	Densitatea de curent anodică A/dm²	Timpul de atacare anodică min	Randamentul de curent %	Porozitatea superficială %	Porozitatea volumetrică mm³/dm²
50	20	40	6	11,0	5,5	10
	30	40	6	11,5	2,2	8
	40	40	6	11,9	6,0	15
	50	40	6	12,2	13,0	32
	60	40	6	12,4	21,0	60
	70	40	6	12,6	30,0	95
55	30	40	6	10,6	2,0	6
	40	40	6	11,1	0	0
	50	40	6	11,5	4,0	7
	60	40	6	11,9	6,5	11
	70	40	6	12,2	10,0	18
	80	40	6	12,4	14,0	27

valoare depinde de compoziția băii și de temperatura de cromare, tinde să se transforme în porozitate punctiformă.

Astfel, în cazul băii de cromare nr. 5 pentru temperatura de 45°C, începînd cu densitatea de

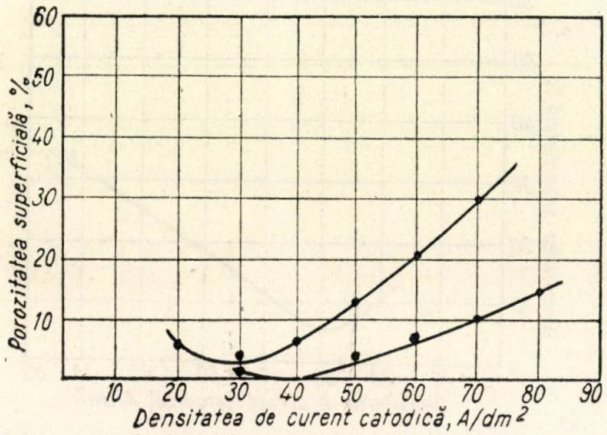


Fig. 6. Variația porozității superficiale în funcție de densitatea de curent catodică pentru temperaturile de lucru de 50 și 55°C (Baia nr. 6).

curent catodică de 70 A/dm², se constată prezența porozității punctiforme pe lîngă cea canelară, care începe să devină tot mai puțin clară.

Randamentul de curent crește cu densitatea de curent și scăderea temperaturii de de cromare, ceea ce este în concordanță cu teoria modernă de descărcare la catod a anionilor cromat.

2. Influența temperaturii de cromare

Rezultatele sînt prezentate în tabela 8, fig. 7 și planșa II-a.

Tabela 8

Influența temperaturii băii de cromare asupra porozității

Densitatea de curent catodică A/dm²	Densitatea de curent anodică A/dm²	Timpul de atacare anodică min	Concentrația acid cromic g/l	Raportul CrO_3/SO_4^{2-}	Temperatura de cromare °C	Porozitatea superficială %	Porozitatea volumetrică cm³/dm²
40	40	6	150	100	50	14,0	44
40	40	6	150	100	55	3,5	10
50	40	6	150	100	50	23,0	69
50	40	6	150	100	55	7,5	19
40	40	6	250	100	45	32,0	82
40	40	6	250	100	50	13,2	50
40	40	6	250	100	55	3,7	11
50	40	6	250	100	45	45,0	94
50	40	6	250	100	50	21,0	65
50	40	6	250	100	55	7,1	25
50	40	6	250	100	60	0	0
40	40	6	350	100	50	6	15
40	40	6	350	100	55	0	0
50	40	6	350	100	50	13	32
50	40	6	350	100	55	5	7

Din examinarea rezultatelor experimentale se constată următoarele :

— porozitatea scade sensibil cu creșterea temperaturii de cromare. Astfel, în interval de 10°C, porozitatea superficială scade de la 32% la

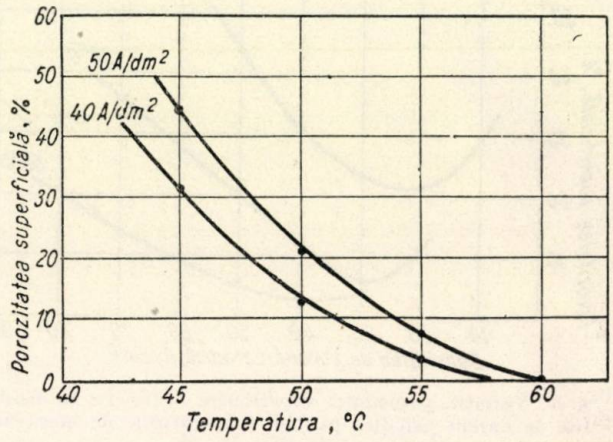
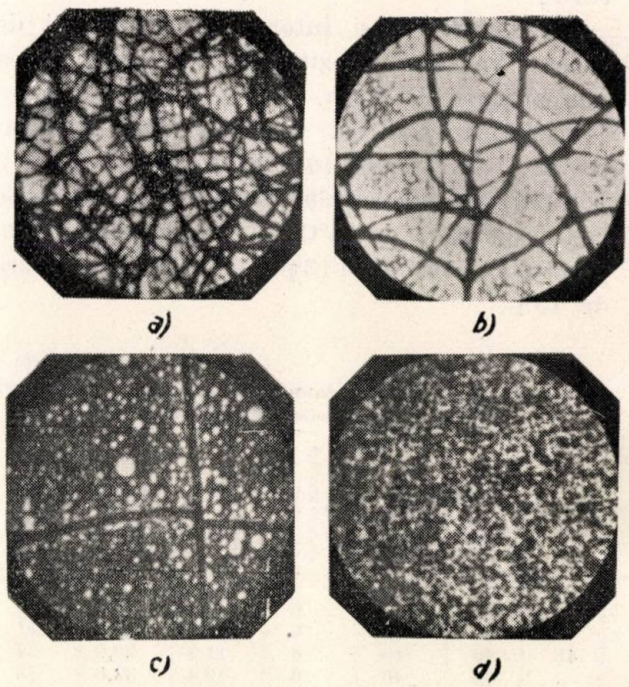


Fig. 7. Variația porozității superficiale în funcție de temperatura băii de cromare pentru densitățile de curent catodice 40 și 50 A/dm²



Planșa II. Influența temperaturii de cromare asupra porozității depunerilor de crom poros pe electrozi de oțel (0L 38) la: D_k=50A/dm²; CrO_3=250g/l și CrO_3/SO_4^{2-} = 100 (×86)

Baia nr. 3.

a — T_K = 45°C c — T_K = 55°C
b — T_K = 50°C d — T_K = 60°C

circa 4% pentru baia nr. 3, pentru densitatea de curent catodică de 40 A/dm²;

— pentru aceeași baie de cromare și aceeași densitate de curent catodică, variația porozității scade cu creșterea temperaturii de cromare. De exemplu, în cazul băii nr. 3, la densitatea de

curent catodică de 50 A/dm², porozitatea superficială variază cu 24% între 45 și 50°C, cu 14% între 50 și 55°C și cu 7% între și 55 și 60°C.

3. Influența concentrației acidului cromic

S-a cercetat influența concentrației acidului cromic asupra porozității depunerilor de crom la băile nr. 1, 3, 6 și 7 (tabela 1) pentru raportul $CrO_3/SO_4^{2-} = 100$. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 9, fig. 8 și planșa III-a.

Tabela 9

Influența concentrației acidului cromic asupra porozității

Temperatura de cromare, °C	Densitatea de curent catodică A/dm²	Densitatea de curent anodică A/dm²	Timpul de atacare anodică min	Concentrația acid cromic g/l	Raportul CrO_3/SO_4^{2-}	Porozitatea superficială %	Porozitatea volumetrică mm³/dm²
50	20	40	6	150	100	13,0	44
		40	6	250	100	11,2	40
		40	6	350	100	5,5	10
	70	40	6	150	100	45	128
		40	6	250	100	36	106
		40	6	350	100	30	95
55	60	40	6	150	100	12,0	35
		40	6	250	100	10,0	32
		40	6	350	100	6,5	11
		40	6	450	100	0	0
	80	40	6	150	100	30	70
		40	6	250	100	21	65
		40	6	350	100	14	27
		40	6	450	100	3	10

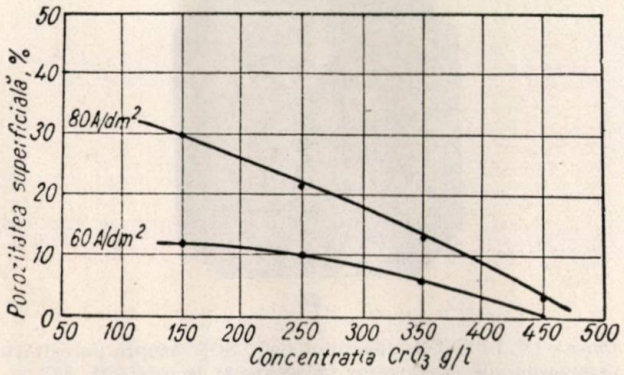


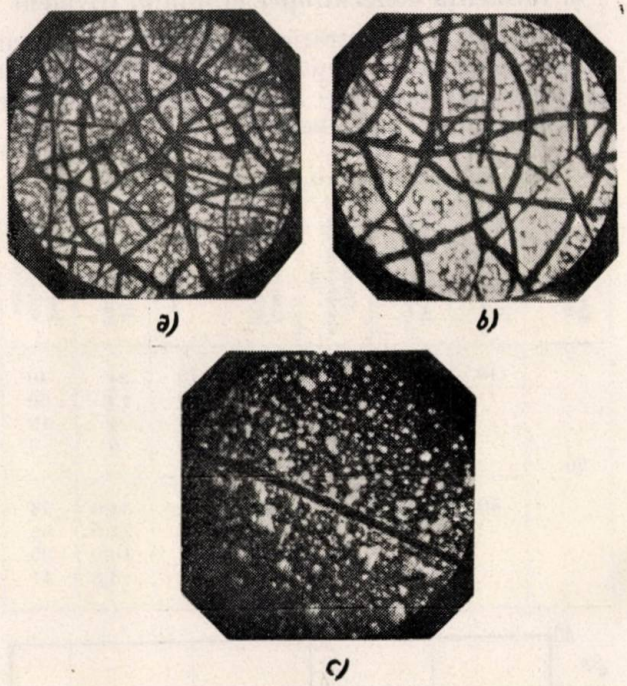
Fig. 8. Variația porozității superficiale în funcție de concentrația acidului cromic la temperatura de lucru de 55°C.

Din rezultatele prezentate se constată următoarele:

— pentru același regim de lucru, porozitatea depunerilor de crom scade cu creșterea concentrației de acid cromic;

— acidul cromic influențează porozitatea într-o măsură mult mai mică decît densitatea de curent catodică și temperatura de cromare;

— creșterea concentrației de acid cromic micșorează variația porozității pentru aceleeași condiții de lucru. Astfel, la temperatura de 55°C în intervalul densității de curent catodic 60— 80 A/dm² (fig. 8), variația porozității pentru baia cu 150 g/l CrO_3 este de 18%, pentru baia cu



Planșa III. Influiența concentrației CrO_3 asupra porozității depunerile de crom poros pe electrozi de oțel (OL 38) la: $T_K = 50°C$ și $CrO_3/SO_4^{2-} = 100$ (×86).

$D_K = 70$ A/dm² a — CrO_3 = 150 g/l; b — CrO_3 = 250 g/l; c — CrO_3 = 350 g/l

250 g/l CrO_3 de 11%, pentru baia cu 350 g/l CrO_3 de circa 7%, iar pentru baia cu 450 g/l CrO_3 de numai 3%;

— deoarece cu creșterea concentrației de acid cromic scade și randamentul de curent, rezultă că băile concentrate nu sînt recomandate pentru obținerea cromului poros.

4. Influența raportului CrO_3/SO_2^{4-}

S-a cercetat influența raportului CrO_3/SO_4^{2-} asupra porozității cromului pentru băile nr. 2, 3, 4 și 5, care conțin 250 g/l CrO_3.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 10, fig. 9 și planșa IV-a.

Din examinarea rezultatelor experimentale rezultă următoarele:

— porozitatea depunerilor de crom scade cu creșterea raportului CrO_3/SO_4^{2-}, respectiv cu micșorarea conținutului de ioni sulfat.

— raportul CrO_3/SO_4^{2-} influențează asupra porozității aproape în aceeași măsură ca și temperatura de cromare; de aceea este necesară o analiză prealabilă a anhidridei cromice pentru a stabili conținutul de ioni sulfat și numai după aceea să se adauge soluției restul de ioni sulfat spre a obține raportul CrO_3/SO_4^{2-} dorit.

Variația conținutului de ioni sulfat cu numai 0,8 g/l duce la o variație a porozității superficiale de circa 11 %.

5. Influența concentrației cromului trivalent

Influența concentrației cromului trivalent asupra porozității depunerilor de crom a fost cercetată cu baia nr. 3. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 11.

Tabela 10

Influența raportului CrO_3/SO_4^{2-} asupra porozității

Temperatura de cromare °C	Densitatea de curent catodică A/dm²	Densitatea de curent anodică A/dm²	Timpul de atacare anodică min	Concentrația acid cromic g/l	Raport CrO_3/SO_4^{2-}	Porozitatea superficială %	Porozitatea volumetrică mm³/dm²
50	40	40	6	250	75	24	40
		40	6	250	100	13	50
		40	6	250	125	4	12
		40	6	250	158	0	0
	50	40	6	250	75	34,0	74
		40	6	250	100	21,0	65
		40	6	250	125	10,0	35
		40	6	250	158	3,8	11

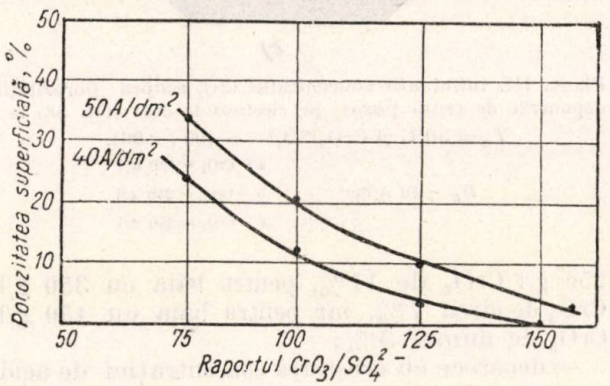


Fig. 9. Variația porozității superficiale în funcție de raportul CrO_3/SO_4^{2-} la temperatura de lucru de 50°C.

Tabela 11

Influența cromului trivalent asupra porozității

Temperatura de cromare °C	Densitatea de curent catodică A/dm²	Densitatea de curent anodică A/dm²	Timpul de atacare anodică min.	Conținutul de Cr_2O_3 g/l	Randamentul de curent %	Porozitatea superficială %	Porozitatea volumetrică mm³/dm
50	50	40	6	1,3	13,8	20	50
	50	40	6	5,5	13,9	22	60
	50	40	6	8,5	14,0	24	72
	50	40	6	13,7	13,9	30	90

Din examinarea rezultatelor obținute se constată că mărirea conținutului de crom trivalent are o influență relativ mică în sensul că mărește porozitatea depunerilor electrolitice de crom.

Deoarece în timpul cromării există tendința de acumulare a cromului trivalent, se recomandă ca baia să fie verificată din timp în timp pentru a i se face corectarea necesară.

6. Influența densității de curent anodică

Pentru cercetarea influenței densității de curent anodice asupra porozității s-a folosit baia nr. 3. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabela 12.

Tabela 12

Influența densității de curent anodice asupra porozității

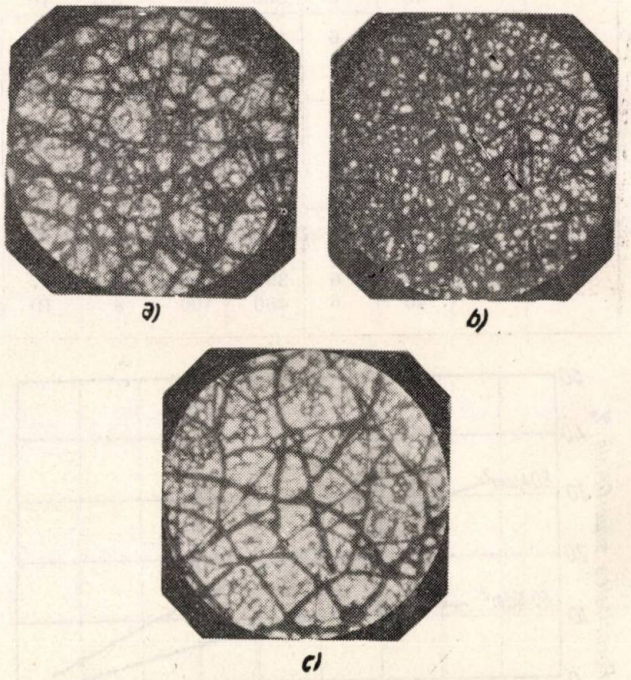
Temperatura de cromare °C	Densitatea de curent catodică A/dm²	Densitatea de curent anodică A/dm²	Timpul de atacare anodică min	Randamentul de curent %	Porozitatea superficială %	Parozitatea volumetrică mm³/d²
50	50	20	6	13,7	7	21
	50	30	6	13,8	12	35
	50	40	6	13,8	18	50
	50	50	6	13,9	24	70
	50	60	6	13,6	36	100
	50	70	6	14,0	50	130

Din rezultatele obținute se poate spune că:

— porozitatea crește proporțional cu densitatea de curent anodică, la o durată de atacare anodică constantă;

— adîncimea porilor crește de asemenea proporțional cu densitatea de curent anodică pentru aceeași durată de atacare anodică;

— densitățile de curent anodice prea ridicate provoacă o dizolvare intensă a cromului din porțiunile periferice ale piesei.



Planșa IV. Influența raportului CrO_3/SO_4^{2-} asupra porozității depunerilor de crom poros pe electrozi de oțel (OL 38) la: $T_K = 50°C$ (×86)

$D_K = 50$ A/dm²

a — $CrO_3/SO_4^{2-} = 75$

b — $CrO_3/SO_4^{2-} = 100$

c — $CrO_3/SO_4^{2-} = 158$

7. Influența timpului de atacare anodică

S-a folosit în acest scop baia nr. 5. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 13.

Tabela 13

Influența timpului de atacare anodică asupra porozității

Temperatura de cromare °C	Densitatea de curent catodică A/dm²	Densitatea de curent anodică A/dm²	Timpul de atacare anodică min.	Randamentul de curent %	Porozitatea superficială %	Porozitatea volumetrică mm³/dm²
43	40	40	2	12,0	2	7
	40	40	4	11,9	8	21
	40	40	6	12,1	20	57
	40	40	8	12,1	35	128
	40	40	10	12,0	48	149

Din examinarea rezultatelor experimentale se constată următoarele:

— porozitatea și adîncimea porilor depunerilor electrolitice de crom crește proporțional cu timpul de atacare anodică la densitatea de curent anodică constantă;

— pentru același regim de cromare, porozitatea nu este influențată dacă intensivitatea de atacare (produsul dintre densitatea de curent anodică și timpul de atacare anodică) rămîne constantă.

8. Influența temperaturi de atacare anodică

Influența temperaturii de atacare anodică asupra porozității a fost încercată cu baia de cromare nr. 3. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 14.

Tabela 14

Influența temperaturii de atacare anodică asupra porozității

Temperatura de cromare °C	Temperatura de atacare anodică °C	Densitatea de curent catodică A/dm²	Densitatea de curent anodică A/dm²	Timpul de atacare anodică min	Randamentul de curent %	Porozitatea superficială %	Porozitatea volumetrică mm³/dm²
50	40	50	40	6	13,7	14,0	50
	45	50	40	6	13,6	15,0	50
	50	50	40	6	13,6	16,5	55

Așa după cum rezultă din datele experimentale, temperatura de atacare anodică are o influență foarte mică asupra porozității depunerilor de crom poros; deci temperatura cea mai convenabilă rămîne tot temperatura de cromare, deoarece acest lucru permite aplicarea imediată a operației de atacare anodică în însăși baia de cromare.

Concluzii

Din cercetările făcute asupra porozității depunerilor electrolitice de crom se pot trage următoarele concluzii:

1. Porozitatea depunerilor de crom, în funcție de densitatea de curent catodică, trece printr-un minim, care se accentuiază cu scăderea temperaturii de cromare.

2. Peste o anumită densitate de curent catodică, a cărei valoare depinde de compoziția și temperatura băii de cromare, porozitatea în formă de canale tinde să se transforme în porozitate punctiformă.

3. Porozitatea scade sensibil cu creșterea temperaturii de cromare.

4. Creșterea raportului CrO_3/SO_4^{2-} micșorează porozitatea depunerilor de crom.

5. Densitatea de curent catodică, temperatura de cromare și raportul CrO_3/SO_4^{2-} sînt factorii care au un rol hotărîtor în obținerea depunerilor poroase de crom.

6. Creșterea concentrației de acid cromic are ca efect scăderea porozității și randamentului de curent; din această cauză, băile concentrate nu pot fi recomandate pentru obținerea cromului poros.

7. Cromul trivalent, care există totdeauna în băile de cromare, are o slabă influență asupra porozității.

8. Porozitatea și adîncimea porilor crește proporțional cu densitatea de curent anodică și cu timpul de atacare anodică.

9. Temperatura de atacare anodică are o influență foarte mică asupra porozității; ea mărește porozitatea depunerilor de crom.

10. Existența unui număr mare de factori care influențează asupra porozității, dovedește complexitatea proceselor de cromare și atacare anodică.

11. Rezultate reproductibile se obțin numai prin respectarea strictă a condițiilor de lucru stabilite pentru o anumită porozitate.

Bibliografie

1. *Vagramian A. T., Solovieva Z. A.:* Metodi issledavania protessov elektroosojdenia metallov Moscova, 1955.
2. *Levitski G. L.:* Uskorenie protessov galvaniceskih pokrîtii, Kiev. 1954.
3. *Bahvalov G. T., Birkgan L. N., Labutin V. P.:* Spravocinik galvanostega, Moscova, 1954.
4. *Homiakov V. G., Mașovei V. P., Kuzmin L. L.:* Tehnologia industriilor electrochimice, București, 1953
5. *Pletnev D. V., Brusentova V. N.:* Osnovî tehnologii iznosostoikova hromirovania, Moscova, 1953.
6. *Lamer V. I., Kudriavțev N. T.:* Osnovi galvanostegii, Moscova. 1953.
7. *Siniutin B. P., Cerkez M. B.:* Poristoe hromirovanie detalei sudovîh mehanizmov, Moscova — Leningrad, 1952.
8. *Paul Morisset P.:* La chromage, Paris, 1952.
9. *Bogorod L. I., Gakman E. L.:* Poristoe hromirovanie, Leningrad, 1950.
10. *Perțovski M. L.:* Poristoe hromirovanie, Moscova — Sverdlovsk, 1949.
11. *Pfanhauser W.:* Galvanotehink, Leipzig, 1941.
12. *Krause H.:* Galvanotehnik. Leipzig, 1937.
13. *Förster:* Elecktrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig, 1922.
14. *Samoiloivci C. S.: Andreev N. G.:* Vestnik Mașinostroenia, 1952, nr. 11, 49.
15. *Wyllie M. R. I.:* T. chem. phys. 1948, 16, 52.
16. *Nemnonov A. N.:* Jurn. teh. fiziki, 1948, 18, 238.
17. *Ioffe V. S.:* Usp. himii, 1944, 13, 144.
18. *Sasaki* și *Sekito:* Trans. Am. Electrochem. Soc, 1931, 59, 437.
19. *Kohlschütter:* Z. Elekrochem, 1918, 24, 300.

CINETICA EFECTULUI COMBINAT CATALITIC ŞI HIDROLITIC AL URMELOR DE APĂ IN PROCESUL DE POLICONDENSARE A CAPROLACTAMEI

I. MINŢER şi *FLORICA GHERGHEL*

I. PREZENTAREA TEMEI ŞI A LUCRĂRILOR EFECTUATE

In lucrarea noastră ne-am propus o cercetare sistematică a reacţiei de policondensare a caproclactamei în prezenţa cantităţilor mici de apă. În acest scop am urmărit unele aspecte cinetice ale procesului, ca variaţia conversiei monomerului şi a gradului mediu de polimerizare, cu timpul de reacţie, în funcţie de cantitatea de apă prezentă în mediu şi în cazul unor catalizatori de reacţie diferiţi, pentru a stabili rolul apei în procesul de poliamidare studiat.

Rezultatele lucrărilor noastre aduc unele date noi faţă de cele existente în referinţele de literatură publicate pînă acum, în legătură cu aspectul dublu al acţiunii apei în acest proces : suprapunerea efectului catalitic pe de o parte, cu efectul hidrolitic pe de altă parte.

Efectul de rupere a catenelor de polimer în creştere, produs de molecule de apă prezente în mediul de reacţie, avînd ca urmare scurtarea lanţurilor macromoleculare şi deci scăderea gradului de polimerizare, a fost pentru prima oară remarcat şi studiat sistematic în lucrările lui C o r ş a c [1]. După acest autor, rezultatul principal al hidrolizei, ca şi al celorlalte fenomene de rupere chimică (acidoliza, aminoliza, alcooliza etc), este creşterea omogenităţii produsului de policondensare (micşorarea gradului de polidispersie) pe măsură ce procesul progresează. Corşac studiază ruperea hidrolitică numai pentru cazul poliesterilor şi al polihexametilenadipamidei. Hidroliza policaprolactamei a fost studiată de C n u n i a n ţ şi R o g o v i n în 1947 [2] şi de M a t t h e s în 1943 [3]. În toate aceste lucrări s-a studiat experimental izolat fenomenul de hidroliză asupra policondensatelor menţionate, iar Corşac a tras de aici concluzii teoretice asupra rolului egalizator al scindărilor chimice în procesul de policondensare.

O altă serie de lucrări publicate în literatură se ocupă cu efectul catalitic al apei în procesul de poliamidare, în absenţa sau în prezenţa altor catalizatori (iniţiatori).

M a t t h e s [4] ajunge la concluzia că policondensarea caprolactamei poate fi mult accelerată prin adaos de apă. El lucrează fie numai cu apă (în proporţie de 10—400 % faţă de caprolactamă), fie cu apă şi cu un catalizator acid (acid acetic, acid benzoic); atît în cazul conversiei, cît şi al gradului de policondensare, se constată că, într-o primă perioadă de reacţie, curba de variaţie în timp corespunzătoare acidului benzoic se găseşte deasupra celei corespunzătoare apei, după această perioadă urmînd o inversare a acestui raport.

În lucrările sale recente publicate între 1954—1956, F. W i l o t h [5] reia problema efectului apei în procesul de obţinere a policaprolactamei. Luînd ca punct de plecare lucrările anterioare ale lui Matthes, cu privire la efectul catalitic al apei în procesul de policondensare, Wiloth observă că rezultatele obţinute de acesta nu sînt reproductibile decît calitativ şi nu cantitativ şi pune acest fapt pe seama umidităţii diferite a caprolactamei ; el întreprinde un studiu sistematic al influenţei urmelor de apă (0,16—1,3 %) asupra mărimilor de bază ale procesului : gradul de polimerizare, conversia monomerului, numărul de catene. Wiloth obţine atît pentru gradul de polimerizare, cît şi pentru conversie curbe fără maxime şi minime, la care atingerea nivelului de echilibru se face cu atît mai repede şi la grade de polimerizare mai mari, cu cît cantitatea de apă aflată în mediul de reacţie este mai mare. El mai studiază în paralel : cataliza numai prin acid benzoic, care prezintă un efect catalitic practic nul, dar este un cocatalizator eficace în prezenţa apei ; cataliza cu acid ε — aminocapronic (fără apă), prin care se atinge mai repede nivelul de echilibru decît cu apă, etc. În toate încercările sale, Wiloth lucrează cu o caprolactamă uscată pînă la 0,03—0,05 % umiditate reziduală, care se policondensează în fiole de sticlă (deci în spaţiu închis sub presiune).

Studii sistematice asupra policondensării continue a caprolactamei, fără presiune, sub curent de gaz inert, în prezenţa apei (7 %) şi în absenţa apei şi în prezenţa unor catalizatori (acid ε — aminocapronic, adipat de hexametilendiamoniu), au fost făcute de H. L u d e w i g, în 1951 [6] ; el ajunge la următoarele concluzii : ca şi la procesul în spaţiu închis, echilibrul se atinge mai repede în cazul prezenţei apei ; de asemenea echilibrul se atinge mai repede în cazul catalizei cu adipat de hexametilendiamoniu (sare AH) decît cu acid ε-aminocapronic şi anume cu atît mai repede, cu cît procentul de catalizator este mai ridicat.

Lucrările noastre începute în 1954 au avut ca scop primordial stabilirea condiţiilor în care, lucrîndu-se în prezenţa catalitică a apei, se pot totuşi obţine greutăţi moleculare ridicate pentru policaprolactamă.

Din literatură reieşea clar că apa are, pe de o parte, un efect catalitic (lucrările lui Matthes şi Ludewig), iar pe de altă parte un efect hidrolitic (lucrările lui Corşac). Era deci evident că neeliminarea completă a apei din mediul de reacţie, în faza de desăvîrşire a policondensării, împiedică obţinerea de greutăţi moleculare ridicate, prin efectul hidrolitic al urmelor de apă. Nu se studiase încă pînă la ce limită trebuie efectuată eliminarea apei, pentru a se mai obţine încă greutăţi moleculare suficient de ridicate şi nu se studiase cinetica acestui proces în prezenţa permanentă a apei în cantităţi de urme (0,5—2 %) într-un spaţiu menţinut închis, cu sau fără un cocatalizator (acid ε — aminocapronic, sare AH, acid acetic), deci *cinetica efectului combinat catalitic şi hidrolitic al urmelor de apă în procesul de policondensare a caprolactamei*. Această temă şi-au propus-o autorii acestei lucrări.

Lucrările lui Wiloth, care au apărut în special în anii 1955 şi 1956 şi care urmăresc *efectul catalic* al apei tot în cantităţi de urme (0,16-1,3 %), singură sau în prezenţă de acid benzoic, nu se suprapun cu lucrarea noastră principală. Pe parcurs însă, noi am efectuat şi lucrări care sînt similare lucrărilor lui Wiloth, ca de exemplu acţiunea catalitică a apei şi acidului acetic combinată, ajungînd la concluzii similare.

În lucrările noastre am folosit o caprolactamă purificată prin distilări repetate şi supusă unei uscări avansate, pînă la 0,04—0,05 % umiditate reziduală.

Am lucrat atît în fiole de sticlă închise, deci sub presiune şi în prezenţa unei cantităţi de apă constante în cursul reacţiei, cît şi în fiole deschise, sub curent de bioxid de carbon ; acestea din urmă, printr-un sistem de montare care va fi descris la partea experimentală, au fost menţinute închise în primele două ore (pentru a permite exercitarea efectului iniţiator al apei), stabilindu-se apoi comunicarea spaţiului de reacţie cu conducta de gaz inert, continuînd procesul fără presiune, cu evacuarea practic totală a apei prezente.

În toate încecările noastre s-a păstrat temperatura de regim de 255 ± 1° (în baie de ulei termostatată).

Parametrii variabili cercetaţi de noi au fost, în primul rînd, conţinutul de apă în mediul de reacţie (am lucrat în condiţii practic anhidre, în încercările de policondensare fără presiune sub curent de gaz inert şi cu 0,5 %, 1 % şi 2 % apă în încercările sub presiune în fiole închise) şi în al doilea rînd, natura catalizatorului de reacţie ; am lucrat atît numai cu 0,5 % apă cît şi cu aceeaşi cantitate de apă şi în prezenţă de acid acetic, acid ε — aminocapronic (acid AC) sau sare AH.

În afara lucrărilor de policondensare am efectuat şi o serie de lucrări de hidroliză a unei policaprolactame cu grad ridicat de polimerizare (P = 174), în prezenţa acelorași cantităţi

Tabela 1

Incercări de policondensare a caprolactamei

Nr. probei	Condiţii de reacţie: Apă %	Alţi catalizatori: Natura	Alţi catalizatori: %	Timp ore	Caracteristicile produsului: PCL %	η_{rel}	$\overline{P}$	Observaţii
A. Policondensare fără presiune, cu eliminarea apei, sub curent de CO_2								
1	0,5*)	Acid AC	2	1	29,8	1,096	17,4	*) După primele 2 ore de reacţie apa este eliminată şi se lucrează în condiţii practic anhidre, sub curent de CO_2.
2	,,	,,	,,	2	52,6	1,164	33,4	
3	,,	,,	,,	4	66,5	1,233	49,8	
4	,,	,,	,,	8	75,1	1,324	73,1	
5	,,	,,	,,	10	79,7	1,354	81,0	
6	,,	,,	,,	12	80,8	1,375	86,3	
7	,,	,,	,,	14	84,8	1,382	88,0	
8	,,	,,	,,	16	86,1	1,382	88,0	
9	,,	,,	,,	24	86,8	1,384	88,3	
10	,,	,,	,,	36	87,8	1,387	89,2	
B. Policondensări în spaţiu închis, sub presiune, în prezenţa continuă a apei.								
II 1	0,5	,,	,,	1	31,6	1,097	15,5	
2	,,	,,	,,	2	57,3	1,179	36,6	
3	,,	,,	,,	4	83,0	1,288	64,0	
4	,,	,,	,,	8	87,0	1,489	114,0	
5	,,	,,	,,	12	88,6	1,435	101,3	
6	,,	,,	,,	16	89,0	1,375	86,3	
7	,,	,,	,,	24	89,2	1,375	86,2	
8	,,	,,	,,	36	89,3	1,366	84,1	
III 1	,,	,,	3	6	87,3	1,440	102,5	
2	,,	,,	,,	8	87,4	1,495	115,5	
IV 1	1,0	,,	2	1	37,4	1,115	21,9	
2	,,	,,	,,	2	64,8	1,228	48,5	
3	,,	,,	,,	4	86,2	1,362	83,0	
4	,,	,,	,,	8	87,8	1,529	124,5	
5	,,	,,	,,	10	89,0	1,382	88,0	
6	,,	,,	,,	12	87,4	1,339	77,1	
7	,,	,,	,,	16	87,0	1,326	73,8	
8	,,	,,	,,	24	85,7	1,319	71,9	
9	,,	,,	,,	36	84,8	1,321	72,7	
V 1	2,0	,,	,,	10	86,8	1,339	77,4	
VI 1	0,5	—	—	8	1,22	1,135	26,5	
2	,,	—	—	16	6,46	1,196	40,6	
3	,,	,,	—	24	28,35	1,220	46,4	
4	,,	—	—	28	69,6	1,226	48,1	
5	,,	—	—	30	84,3	1,227	48,3	
VII 1	,,	Ac.acetic	0,2	4	13,2	1,125	24,3	
2	,,	,,	,,	8	24,8	1,203	42,3	
3	,,	,,	,,	12	43,4	1,270	59,9	
4	,,	,,	,,	16	53,1	1,264	57,7	
5	,,	,,	,,	24	60,4	1,249	53,9	
6	,,	,,	,,	30	63,8	1,252	54,5	
VIII 1	,,	Sare AH	2	1	32,8	1,135	26,5	
2	,,	,,	,,	2	60,7	1,236	50,7	
3	,,	,,	,,	4	83,9	1,375	86,3	
4	,,	,,	,,	8	88,9	1,625	150,0	
5	,,	,,	,,	12	89,5	1,724	174,0	
6	,,	,,	,,	16	90,7	1,694	166,0	
7	,,	,,	,,	24	90,4	1,690	165,1	
8	,,	,,	,,	30	91,3	1,688	164,8	

de apă pe care le-am folosit la policondensări (0,5—1 %) cum şi cu o cantitate mai mare de apă (30 %).

Polimerii obţinuţi au fost caracterizaţi prin procentul de polimer insolubil în apă (denumit de noi în mod convenţional conversia monomerului; determinat prin dizolvare în acid formic 85 % şi reprecipitare cu o soluţie apoasă de amoniac), şi gradul de polimerizare (determinat vîscozimetric în soluţie de metacrezol); trecerea de la vîscozitatea relativă la gradul de polimerizare s-a făcut prin formula lui Loepelmann.

Petru a evita erorile care ar fi putut proveni din nereproductibilitate sau din cauze specifice fiecărei încercări de polimerizare, pentru fiecare determinare cinetică s-au executat trei probe. S-au admis numai acele cazuri în care două din determinări erau concordante.

II. PREZENTAREA REZULTATELOR

Concluziile trase de noi din rezultatele obţinute le grupăm în jurul celor două mărimi caracteristice a căror variaţie cu parametrii reacţiei am studiat-o : procentul de polimer insolubil în apă în produsul de reacţie (% PCL) (fig. 1, 2) şi gradul de polimerizare (fig. 3, 4, 5, 6). Atît pentru conversie, cît şi pentru gradul de polimerizare, am reprezentat două grupe de curbe : pe de o parte curbe corespunzătoare unor conţinuturi diferite de apă pentru un acelaşi catalizator (acid AC) (fig. 1, 3); pe de altă parte, curbe corespunzătoare diverşilor catalizatori, pentru acelaşi conţinut de apă (0,5%) (fig. 2, 4).

Tabela 2

Încercări de hidroliză a policaprolactamei

Nr. probei		Condiţii de reacţie		Caracteristicile produsului		
		Apă %	Timp h	PCL %	η_{rel}	$\overline{P}$
IX	1	0,5	0		1,724	174,0
	2	„	2		1,536	126,8
	3	„	4		1,403	93,2
	4	„	8		1,344	78,4
	5	„	12		1,336	76,5
	6	„	16		1,331	75,3
	7	„	24		1,338	76,9
X	1	1,0	0		1,724	174,0
	2	„	2		1,364	83,7
	3	„	4		1,281	62,2
	4	„	8		1,254	55,1
	5	„	12		1,261	56,8
	6	„	16		1,258	56,2
	7	„	24		1,259	56,4
XI	1	30,0	0	89,5	1,724	174,0
	2	„	0,5	74,2	1,135	26,5
	3	„	3	72,2	1,054	8,8
	4	„	5	71,1	1,039	6,3

1. Variaţia conversiei monomerului

Am obţinut curbe de variaţie a conversiei în timp cu alura similară celor reproduse în literatură, şi anume cu o pantă rapidă în primele ore şi final un nivel constant de echilibru. Am putut trage următoarele concluzii :

a) Pentru un acelaşi catalizator (acid AC), nivelul de echilibru se atinge cu atît mai repede cu cît creşte conţinutul în apă (fig. 1).

b) Conversia la echilibru este mai mare în cazul prezenţei unei cantităţi mici de apă (0,5 %) decît în cazul policondensării în condiţii anhidre (fig. 1).

c) Curba corespunzătoare policondesării în condiţii anhidre prezintă după punctul de flexiune, pînă la 36 ore, o uşoară creştere continuă; curba cu conţinut mic de apă (0,5 %) îşi păstrează după 16 ore un nivel practic constant; curba cu un conţinut de apă mai ridicat (1 %) înregistrează, după punctul de flexiune, o uşoară scădere, intersectînd în punctul de 20 ore, curba de policondensare anhidră. Am interpretat acest fenomen ca fiind datorit unui efect hidrolitic al apei, mascat în primele ore de efectul catalitic, mai puternic, dar începînd să se facă simţit după un timp suficient de lung. Se pare însă că fenomenul menţionat poate avea loc doar peste o cantitate minimă de apă (1 %) neobservîndu-se la curba de 0,5 %.

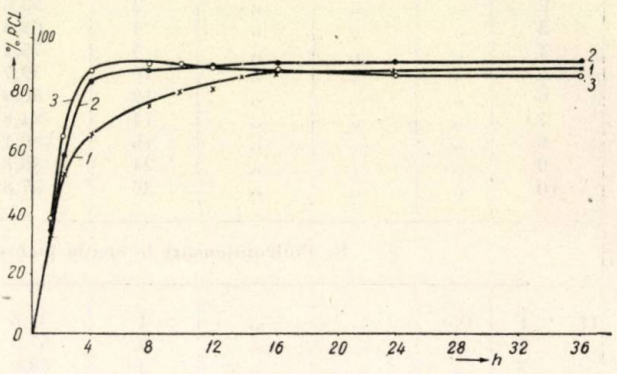


Fig. 1. Variaţia conversiei cu cantitatea de apă din mediul de reacţie

Curbele de policondensare cu : (*1*) 2% acid AC şi eliminarea apei (fără presiune); (*2*) 2% acid AC + 0,5% apă (în spaţiu închis); (*3*) 2% acid AC + 1% apă (în spaţiu închis)

Se observă că, în primele două ore, apa fiind prezentă practic în egală măsură la toate curbele, mersul fenomenului este similar; numai după ce, în cazul curbei *1*, se începe expandarea vaporilor de apă, curba adoptă alt profil. Efectul catalitic al apei continuă la toate curbele pînă la atingerea echilibrului, cu deosebire că, în cazul curbei *1*, echilibrul se atinge mai încet, întrucît apa se elimină continuu din mediu.

d) Catalizatorii utilizaţi se comportă diferit (fig. 2) : apa este un slab catalizator, al cărui efect poate fi mărit mult prin adăugarea de cocatalizatori, dintre care acidul acetic are efectul cel mai slab, iar acidul AC şi sarea AH, efecte foarte asemănătoare. Curba corespunzătoare sării AH se situează puţin deasupra celei corespunzătoare acidului AC, acest raport păstrîndu-se şi la echilibru. Acidul acetic are un efect de întărire remarcabilă a acţiunii apei, similară celui observat de Matthes şi Wiloth

pentru acidul benzoic (într-o lucrare apărută ulterior încercărilor noastre). Este interesant că curbele de cataliză prin apă şi prin acid

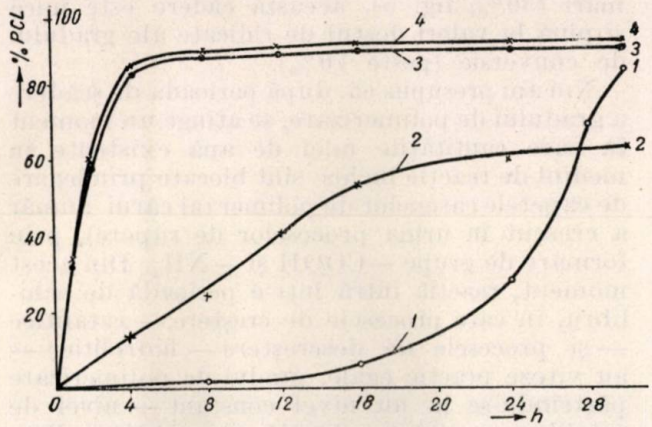


Fig. 2 Variaţia conversiei cu natura catalizatorilor
Curbele de policondensare cu: (*1*) 0,5% apă; (*2*) 0,5% apă + 0,2% acid acetic; (*3*) 0,5% apă + 2% acid AC; (*4*) 0,5% apă + 2% sare AH.

acetic prezintă la noi aceeaşi concavitate inversă şi un punct de intersecţie, ca cele semnalate de Matthes în lucrările sale pentru apă şi acid benzoic [4].

e) Procentul de polimer creşte cu procentul de cocatalizator (punctele pentru 2 % acid AC şi 3 % acid AC din tabela 1).

2. Variaţia gradului de polimerizare

În toate variantele încercate (fig. 3, 4), curbele de variaţie în timp a gradului mediu de polimerizare în prezenţa apei (curbele *2*, *3*, din fig. 3 şi curbele *2*, *3*, *4* din fig. 4) au o alură

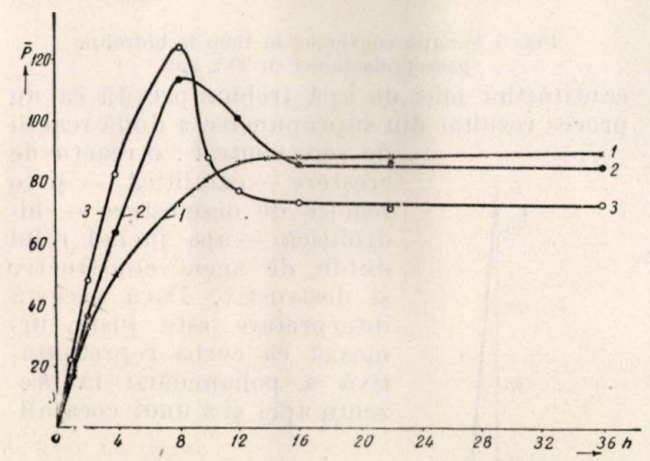


Fig. 3 Variaţia gradului de polimerizare cu conţinutul de apă în probă
Curbele de policondensare cu: (*1*) 2% acid AC şi eliminarea apei (fără presiune); (*2*) 2% acid AC + 0,5% apă (în spaţiu închis); (*3*) 2% acid AC + 1% apă (în spaţiu închis)

caracteristică, prezentînd un maxim mai mult sau mai puţin accentuat spre deosebire de curba corespunzătoare policondensării anhidre (curba *1* din fig. 3) cu pantă continuu crescătoare, pînă la atingerea echilibrului. În niciuna din lucrările de literatură citate nu se întîlnesc curbe cu aspect similar pentru variaţia gradului de polimerizare, întrucît nu s-au efectuat lucrări de tipul celor făcute de noi, adică simultan în prezenţa apei în urme şi a cocatalizatorilor (acid AC şi sare AH) şi în spaţiu închis, adică fără eliminarea apei. Din încercările făcute se desprind o serie de regularităţi şi anume:

a) Viteza de atingere a gradelor de polimerizare mai ridicate creşte cu conţinutul în apă al mediului de reacţie (fig. 3) ceea ce este explicabil prin efectul catalitic al apei.

b) Curba *1* din fig. 3, corespunzătoare policondensării cu eliminarea apei din mediul de reacţie, deci în condiţii anhidre, are o alură continuu crescătoare, atingînd, după un punct de flexiune, un nivel de echilibru practic constant.

c) Curbele corespunzătoare policondensărilor în prezenţă de apă (curbele *2*, *3* din fig. 3), prezintă puncte de ordonată maximă, situate la sfîrşitul porţiunii de creştere rapidă, la un nivel cu atît mai ridicat, cu cît conţinutul de apă în mediul de reacţie este mai mare. După aceste puncte urmează o scădere netă a gradului de polimerizare, pînă la atingerea unei valori minime, care se menţine practic constantă pe tot parcursul ulterior al curbei, reprezentînd nivelul de echilibru.

d) Maximele sînt cu atît mai înguste, scăderea gradului de polimerizare şi atingerea valorii de echilibru făcîndu-se cu atît mai repede, cu cît procentul de apă este mai ridicat (fig. 3).

e) Valoarea gradului de polimerizare final, la nivelul de echilibru, este cu atît mai scăzută cu cît conţinutul în apă este mai mare (fig. 3).

f) O alură asemănătoare, cu maxime mai mult sau mai puţin pronunţate o prezintă şi curbele corespunzătoare celorlalţi catalizatori (fig. 4). Pentru aceeaşi valoare a timpului de reacţie, punctele curbelor se situează la ordonate mai ridicate în următoarea ordine crescătoare pentru diverşi catalizatori: apă; apă + acid acetic; apă + acid AC; apă + sare AH (procentele de apă fiind egale). Curba corespunzătoare catalizei prin apă şi acid acetic prezintă o scădere mică a gradului de polimerizare, pînă la echilibru. Curba corespunzătoare catalizei numai prin apă nu are maxim. Maximele sînt mult mai accentuate în cazul acidului AC şi sării AH. Maximul corespunzător sării AH se situează spre valori mai mari ale timpului de reacţie (12 ore) decît cel pentru acid AC (8 ore).

g) Gradele de polimerizare cresc cu cantitatea de catalizator folosită (tabela 1, valorile pentru 2% şi 3% acid AC).

Existenţa unei porţiuni descrescătoare a curbelor de variaţie a gradului de polimerizare, care nu apare decît în cazul prezenţei apei în cantităţi mici, în mediul de reacţie închis, cum şi faptul că scăderea gradului de polimerizare este cu atît mai avansată cu cît conţinutul de apă

este mai mare, au fost interpretate de noi în sensul suprapunerii celor două efecte paralele ale apei : efectul catalitic — constructiv — şi efectul hidrolitic — destructiv. Noi am presupus

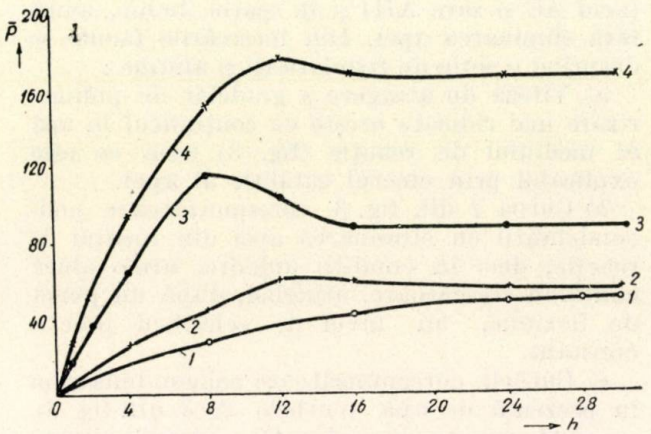


Fig. 4. Variaţia gradului de polimerizare cu natura catalizatorilor
Curbele de policondensare în spaţiu închis cu : (*1*) 0,5 % apă ; (*2*) 0,5% apă + 0,2% acid acetic ; (*3*) 0,5% apă + 2% acid AC ; (*4*) 0,5% apă + 2% sare AH

că, în cazul cercetat de noi, al unor cantităţi mici de apă, cele două efecte de reacţie au viteze diferite pe parcursul reacţiei. În prima parte a reacţiei, efectul catalitic predomină, ecranînd practic complet efectul hidrolitic ; de aici rezultă panta rapid crescătoare a curbei, împinsă spre valori mai mici ale duratei de reacţie decît pentru creşterea polimerului în condiţii anhidre, cu atît mai mici cu cît procentul de apă — agent de creştere — este mai mare. Pe măsura creşterii catenelor de polimer, se accentuează efectul hidrolitic al apei, pînă în momentul cînd viteza hidrolizei egalează şi întrece viteza poliamidării — moment corespunzător punctelor de maximă ale curbei. Predominarea efectului de hidroliză de aci înainte are ca urmare o scădere a gradului de polimerizare, cu atît mai rapidă şi la un nivel cu atît mai scăzut, cu cît procentul de apă — agent de rupere — este mai mare. Această hidroliză nu se face însă pînă la produşi foarte mici ca oligomeri sau monomer solubili în apă, ci numai pînă la catene de lungimi mai mici, dar apropiate totuşi de cele atinse prin creşterea în condiţii anhidre. Faptul este caracteristic pentru efectul urmelor de apă, spre deosebire de reacţia de hidroliză cu cantităţi mai mari de apă (fig. 6, hidroliză cu 30% apă), la care ruperile sînt mai avansate, pînă la grade de polimerizare mici, de ordinul oligomerilor ($\overline{P} = 6$ după 5 ore de reacţie). Faptul că ruperile hidrolitice, în cazul cantităţilor mici de apă, duc la catene cu grade de polimerizare relativ ridicate, de domeniul polimerilor insolubili în apă, este dovedit şi de alura curbelor de conversie, la care căderile, după atingerea unui maxim, nu apar, cel puţin la procente mici de apă (0,5%, fig. 1, curba *2*, fig. 2) ; dacă există o uşoară cădere a curbei la procente de apă ceva mai mari (1%, fig. 1, curba *3*), sau chiar foarte mari (30%, fig. 5), această cădere este mică şi pînă la valori destul de ridicate ale gradului de conversie (peste 70%).

Noi am presupus că, după perioada de scădere a gradului de polimerizare, se atinge un moment în care cantităţile mici de apă existente în mediul de reacţie închis sînt blocate prin legare de capetele catenelor de polimer (al cărui număr a crescut în urma proceselor de rupere), prin formare de grupe —COOH şi —NH_2. Din acest moment, reacţia intră într-o perioadă de echilibru, în care procesele de creştere — catalitice — şi procesele de descreştere — hidrolitice — au viteze practic egale, gradul de polimerizare păstrîndu-se la un nivel constant — nivel de echilibru — pentru o durată mare de timp. Este de presupus (şi aceasta apare din literatură) că, după o perioadă lungă, curba prezintă din nou o descreştere, datorită unor procese de degradare mai complicate, dar în orice caz aceasta nu se întîmplă în intervalul de timp folosit de noi (36 ore).

Fenomenele observate de noi au fost deci interpretate în sensul că poliamidarea în prezenţa

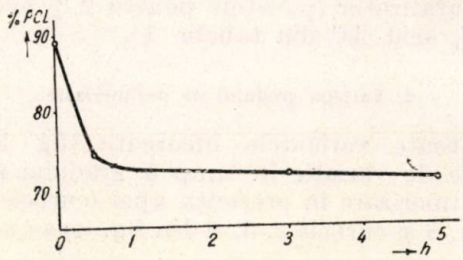


Fig. 5 Variaţia conversiei în timp la hidroliza policaprolactamei cu 30% apă

cantităţilor mici de apă trebuie privită ca un proces rezultat din suprapunerea a două reacţii de sens contrar : o reacţie de creştere — catalitică — şi o reacţie de descreştere — hidrolitică — apa jucînd rolul dublu de agent constructiv şi destructiv. Dacă această interpretare este justă, urmează că curba reprezentativă a poliamidării în prezenţa apei şi a unui cocatali-

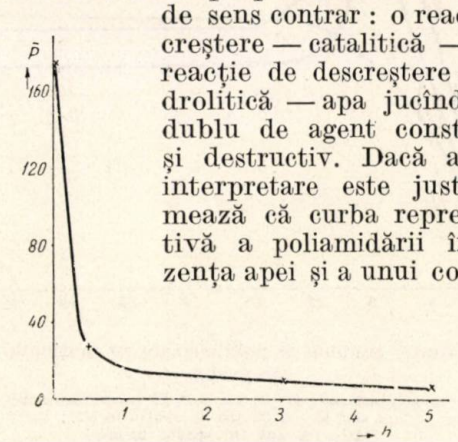


Fig. 6. Variaţia gradului de polimerizare în timp la hidroliza policaprolactamei cu 30% apă

zator, în spaţiu închis, trebuie să fie rezultantă între : 1—curba de policondensare cu eliminarea apei din mediul de reacţie, după o perioadă

este mai mare, au fost interpretate de noi în sensul suprapunerii celor două efecte paralele ale apei : efectul catalitic — constructiv — şi efectul hidrolitic — destructiv. Noi am presupus

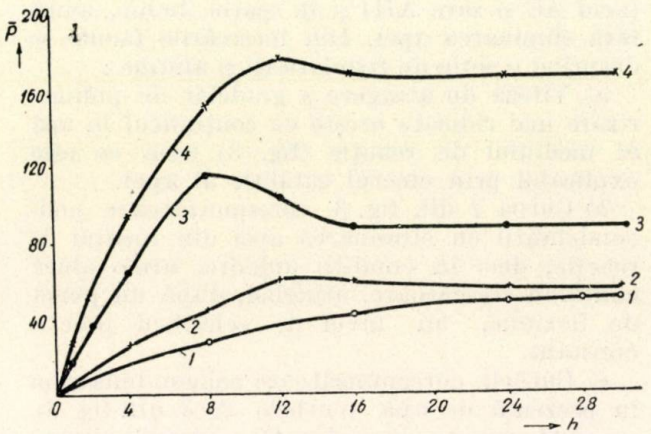


Fig. 4. Variaţia gradului de polimerizare cu natura catalizatorilor
Curbele de policondensare în spaţiu închis cu : (*1*) 0,5 % apă ; (*2*) 0,5% apă + 0,2% acid acetic ; (*3*) 0,5% apă + 2% acid AC ; (*4*) 0,5% apă + 2% sare AH

că, în cazul cercetat de noi, al unor cantităţi mici de apă, cele două efecte de reacţie au viteze diferite pe parcursul reacţiei. În prima parte a reacţiei, efectul catalitic predomină, ecranînd practic complet efectul hidrolitic ; de aici rezultă panta rapid crescătoare a curbei, împinsă spre valori mai mici ale duratei de reacţie decît pentru creşterea polimerului în condiţii anhidre, cu atît mai mici cu cît procentul de apă — agent de creştere — este mai mare. Pe măsura creşterii catenelor de polimer, se accentuează efectul hidrolitic al apei, pînă în momentul cînd viteza hidrolizei egalează şi întrece viteza poliamidării — moment corespunzător punctelor de maximă ale curbei. Predominarea efectului de hidroliză de aci înainte are ca urmare o scădere a gradului de polimerizare, cu atît mai rapidă şi la un nivel cu atît mai scăzut, cu cît procentul de apă — agent de rupere — este mai mare. Această hidroliză nu se face însă pînă la produşi foarte mici ca oligomeri sau monomer solubili în apă, ci numai pînă la catene de lungimi mai mici, dar apropiate totuşi de cele atinse prin creşterea în condiţii anhidre. Faptul este caracteristic pentru efectul urmelor de apă, spre deosebire de reacţia de hidroliză cu cantităţi mai mari de apă (fig. 6, hidroliză cu 30% apă), la care ruperile sînt mai avansate, pînă la grade de polimerizare mici, de ordinul oligomerilor ($\overline{P} = 6$ după 5 ore de reacţie). Faptul că ruperile hidrolitice, în cazul cantităţilor mici de apă, duc la catene cu grade de polimerizare relativ ridicate, de domeniul polimerilor insolubili în apă, este dovedit şi de alura curbelor de conversie, la care căderile, după atingerea unui maxim, nu apar, cel puţin la procente mici de apă (0,5%, fig. 1, curba *2*, fig. 2) ; dacă există o uşoară cădere a curbei la procente de apă ceva mai mari (1%, fig. 1, curba *3*), sau chiar foarte mari (30%, fig. 5), această cădere este mică şi pînă la valori destul de ridicate ale gradului de conversie (peste 70%).

Noi am presupus că, după perioada de scădere a gradului de polimerizare, se atinge un moment în care cantităţile mici de apă existente în mediul de reacţie închis sînt blocate prin legare de capetele catenelor de polimer (al cărui număr a crescut în urma proceselor de rupere), prin formare de grupe —COOH şi —NH_2. Din acest moment, reacţia intră într-o perioadă de echilibru, în care procesele de creştere — catalitice — şi procesele de descreştere — hidrolitice — au viteze practic egale, gradul de polimerizare păstrîndu-se la un nivel constant — nivel de echilibru — pentru o durată mare de timp. Este de presupus (şi aceasta apare din literatură) că, după o perioadă lungă, curba prezintă din nou o descreştere, datorită unor procese de degradare mai complicate, dar în orice caz aceasta nu se întîmplă în intervalul de timp folosit de noi (36 ore).

Fenomenele observate de noi au fost deci interpretate în sensul că poliamidarea în prezenţa

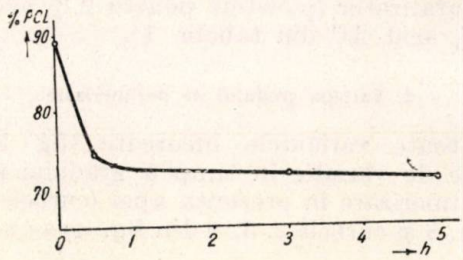


Fig. 5 Variaţia conversiei în timp la hidroliza policaprolactamei cu 30% apă

cantităţilor mici de apă trebuie privită ca un proces rezultat din suprapunerea a două reacţii de sens contrar : o reacţie de creştere — catalitică — şi o reacţie de descreştere — hidrolitică — apa jucînd rolul dublu de agent constructiv şi destructiv. Dacă această interpretare este justă, urmează că curba reprezentativă a poliamidării în prezenţa apei şi a unui cocatali-

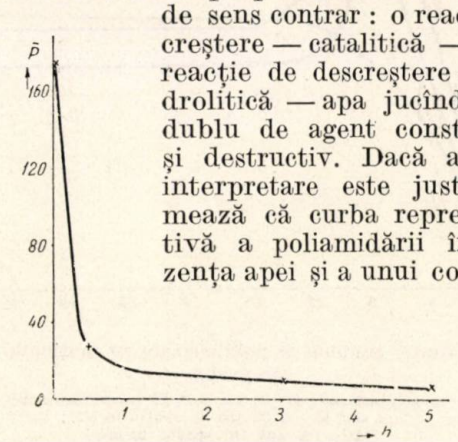


Fig. 6. Variaţia gradului de polimerizare în timp la hidroliza policaprolactamei cu 30% apă

zator, în spaţiu închis, trebuie să fie rezultantă între : 1—curba de policondensare cu eliminarea apei din mediul de reacţie, după o perioadă

inițială (în care efectul catalitic al apei predomină), eliminîndu-se concomitent posibilitatea de hidroliză, și 2 — curba de hidroliză a policaprolactamei în spațiu închis, în prezența unei cantități mici de apă, egală cu cea folosită la policondensare. Pentru a aduce această dovadă în sprijinul interpretărilor noastre, am efectuat două serii de încercări de hidroliză a unei policaprolactame, cu 0,5%

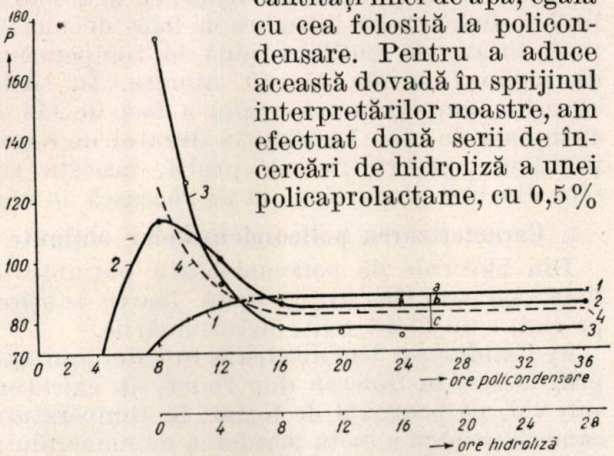


Fig. 7. Combinarea curbelor cinetice de efect catalitic și hidrolitic

Policondensare cu: (*1*) — 2% acid AC și eliminarea apei; (*2*) — 2% acid AC +0,5% apă (în spațiu închis); (*3*) — hidroliză cu 0,5% apă; (*4*) — curba calculată rezultantă între curbele experimentale (*1*) și (*3*)

și 1% apă, adică cu cantitățile folosite de noi la policondensări.

Am trasat pe o aceeași diagramă (fig. 7,8 :) curba de policondensare cu acid AC, cu eliminarea apei din spațiul de reacție (curba *1*), curba de policondensare în spațiu închis cu acid AC și apă (curba *2*) și curba de hidroliză corespunzătoare (curba *3*) (aceasta pentru fiecare pereche de curbe

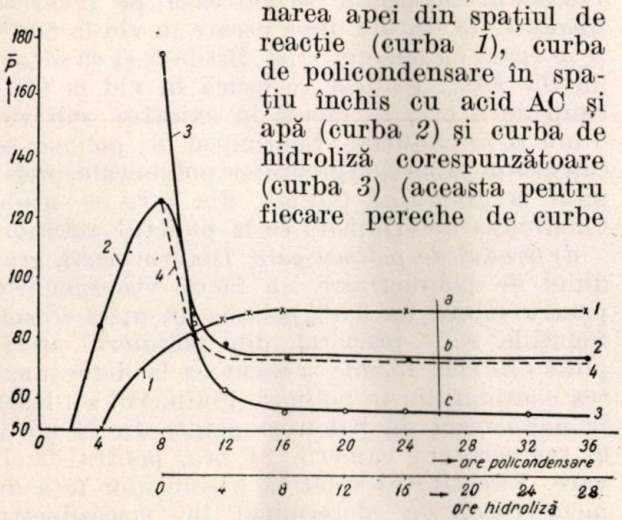


Fig. 8 Combinarea curbelor cinetice de efect catalitic și hidrolitic

Policondensare cu: (*1*) — 2% acid AC și eliminarea apei; (*2*) 2% acid AC + 1% apă (în spațiu închis); (*3*) — hidroliza cu 1% apă (*4*) — curba calculată rezultantă între curbele experimentale (*1*) și (*3*)

de poliamidare și hidroliză cu 0,5% și 1% apă). Dacă ridicăm o paralelă la axa ordonatelor într-un punct oarecare al abscisei (situat după punctul de maximă al curbei de policondensare în prezența apei), între punctele de intersecție a acestei drepte cu cele trei curbe menționate, ar trebui să existe deci relația :

$$b = a - c$$

în care :

a este punctul intersectat pe curba de policondensare fără presiune ;

b — punctul intersectat pe curba de policondensare în spațiu închis ;

c — punctul intersectat pe curba de hidroliză.

Bineînțeles că această relație trebuie înțeleasă algebric, semnele celor doi termeni schimbîndu-se în domeniul în care $c > a$ (pînă la intersecția curbelor *1* și *3*). Din relația de mai sus am dedus o curbă rezultantă, calculată, corespunzătoare efectelor catalitic și hidrolitic suprapuse (curba *4*), deci corespunzătoare curbei de policondensare experimentală în prezența apei ; bineînțeles, aceasta numai pentru perioada următoare punctului de maximă al curbei experimentale (înaintea acestui punct se produc fenomene mai complexe, care nu pot fi încadrate în relația simpă menționată). Această curbă trece prin punctul de intersecție a curbelor *1* și *3*. Din compararea ei cu curba experimentală *2*, se pot face următoarele observații :

— Alura curbei experimentale este foarte asemănătoare cu cea a curbei rezultante, ceea ce confirmă interpretarea noastră asupra celor două efecte suprapuse ale apei.

— Curba experimentală este ceva mai deplasată pe toată lungimea ei față de cea rezultantă, calculată ; fenomenul își poate găsi explicația în efectul acidului AC, care nu apărea în cazul curbei experimentale de hidroliză, deoarece aceasta nu s-a făcut decît în prezența apei. Este de presupus că acidul AC însuși are un efect combinat de cataliză și rupere, în care probabil că efectul catalitic predomină.

Trebuie observat că noi am pornit pentru hidroliză de la o policaprolactamă cu un grad de polimerizare arbitrar ales, de ordinul de mărime presupus ca intervenind în acest proces. În consecință este de așteptat ca curba experimentală de hidroliză să nu ilustreze exact mersul fenomenului, în cazul procesului real de policondensare în prezența urmelor de apă, dar să redea acest fenomen îndeajuns de apropiat.

III. PARTEA EXPERIMENTALA

1. Purificarea și uscarea caprolactamei

Caprolactama a fost distilată de trei ori, în prezență de 0,5% NaOH pulverizat, în vid de 2 mm, sub azot. Caprolactama astfel purificată s-a uscat prin încălzire în exicator, sub vid, peste pentoxid de fosfor, la 60°C, timp de 24 ore. Umiditatea caprolactamei astfel uscată : 0,04—0,06% (determinată prin cîntăriri pînă la constant și verificată prin metoda Karl Fischer).

2. Aparatura de policondensare și hidroliză

Încercările de policondensare și hidroliză (cu cantități mici de apă) s-au făcut în fiole de sticlă Jena, care, înainte de umplere, au fost

lăsate 24 ore cu amestec sulfocromic, apoi foarte bine spălate cu apă și apă distilată și uscate în etuvă la 120°C, timp de 24 ore.

Pentru încercările în spațiu închis, sub presiune, fiolele au avut dimensiunile de 20 × × 150 mm; imediat după încărcare au fost închise la flacără. Pentru încercările fără pre-

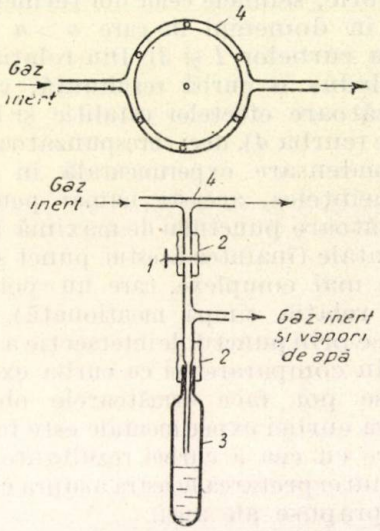


Fig. 9. Aparatura de policondensare fără presiune sub gaz inert

1 — clemă; *2* — legătură de cauciuc; *3* — fiolă cu produs; *4* — conductă circulară pentru gaz inert

siune sub curent de gaz inert, s-a utilizat montajul următor: (fig. 9).

Încercările de hidroliză cu cantități mari de apă (30%) s-au executat în autoclavă de V2A, de dimensiunile 22 × 160 mm.

Toate încercările făcute s-au executat în baie de ulei încălzită electric și termoreglată (prin sistem Wertex), uleiul fiind continuu sub agitare. În baia de ulei, fiolele au fost fixate într-un suport circular, cu orificii de dimensiunea fiolelor respective.

3. Executarea reacțiilor de policondensare și hidroliză

În fiolele tarate s-au introdus 2) g caprolactamă purificată și adausurile necesare pentru fiecare probă (vezi tabelele 1 și 2) și fiolele s-au închis imediat la flacără sau, în cazul încercărilor fără presiune, s-au montat în felul arătat mai sus, sub curent de bioxid de carbon (uscat pe acid sulfuric și clorură de calciu).

În cazul încercărilor fără presiune, la început, timp de două ore s-au ținut clemele — *1* — închise (deci s-a menținut spațiul închis, fără eliminarea apei); după două ore aceste cleme s-au deschis și s-a stabilit contactul între spațiul de gaz inert și spațiul fiolelor, eliminîndu-se de aici înainte apa din proces, în mod continuu.

În cazul hidrolizelor, s-a utilizat o policaprolactamă obținută prin policondensare în fiole închise, cu adaos de 0,5% apă și 2% sare AH, la 255°C, timp de 12 ore, cu grad mediu de polimerizare 174 și procent de polimer 89,3%. Policaprolatama s-a încărcat în fiole sub formă de șpan tăiat în bucățele de circa 4 × 4 mm, cu adaosul de apă respectiv.

Atît în cazul policondensărilor, cît și al hidrolizelor, fiolele s-au introdus în baia de ulei la rece, durata de încălzire pînă la temperatura de regim fiind de 45—50 minute. În toate cazurile, temperatura de regim a fost de 255 ± 1° în baia de ulei. La sfîrșitul duratei de regim prevăzute pentru fiecare probă, aceasta s-a scos din baie și s-a lăsat să se răcească în aer.

4. Caracterizarea policondensatelor obținute

Din blocurile de policondensate obținute în fiole, s-a tras la strung șpan foarte subțire, pe care s-au făcut toate determinările.

a) *Umiditatea.* Umiditatea a fost determinată prin uscare în fiole cu dop rodat, în exicator, sub vid, pe pentoxid de fosfor, la temperatura camerii (pentru a evita pierderea monomerului), pînă la greutate constantă (5—10 zile).

b) *Procentul de polimer* (*conversia*). Determinarea conținutului în polimer (insolubil în apă), în produsul de reacție, s-a făcut după următoarele norme: 0,5 g polimer, dizolvat în 5 cm³ acid formic 85%, se precipită prin picurare de 5 cm³ apă distilată, sub agitare și soluția se neutralizează prin picurare de 30 cm³ soluție de amoniac 24%, sub agitare și răcire cu ghiață. Polimerul precipitat se filtrează pe creuzete filtrante G3 (tarate după uscare în vid la 60°C) și se spală cu 500 cm³ apă distilată și cu alcool metilic 80%. Probele se usucă în vid la 60°C timp de 6 ore, se răcesc în exicator sub vid o oră și se cîntăresc. Conținutul de polimer se calculează raportînd greutatea polimerului precipitat la greutatea inițială, din care se scade umiditatea determinată ca la punctul anterior.

d) *Gradul de polimerizare.* Determinarea gradului de polimerizare s-a făcut vîscozimetric pentru soluții de 0,5% polimer în meta-crezol. Soluțiile s-au preparat din polimerul precipitat din acid formic și uscat ca la determinarea conținutului în polimer. Polimerul s-a lăsat în metacrezol (în balonașe cotate de 25 cm³), la temperatura camerii, 24 ore, pentru dizolvare. Vîscozitatea relativă a soluțiilor față de meta-crezol s-a determinat în viscozimetru Ostwald (cu diametrul capilarei de 1,2 mm), în baie termostatată, la 25°C.

Gradul de polimerizare s-a calculat în funcție de vîscozitatea relativă și concentrația soluțiilor de polimer, după formula lui Loepelmann:

$$\overline{P} = \frac{N}{7},$$

$$\log N = 1{,}217 . \log \left[\frac{m}{c} \left(\sqrt[3]{\eta_{rel}}^{-1} + 4{,}211 \right) \right]$$

în care:

$\overline{P}$ este gradul mediu de polimerizare;

n — constantă (= 3);

c — concentrația polimerului în metacrezol- (în g/litru).
η_{rel} — vîscozitatea relativă.

Bibliografie

1. *Corşac V.V.*: Uspehii Himii, 2, 1952.
2. *Cnunianț I.L., Rogovin Z.A.*: J.O.H., 1947, *17*, 987.
3. *Matthes C*: J. Prakt. Chem, 1943, *162*, 245.
4. *Matthes C*: Bv. jap. 63075 IV/120, 1938. Makromolek. Chem. 1951, *5*, 198; Chem. Techn, 1952, 129.
5. *Ludewig H*: Faserforschung u. Textiltechnik 1951, *2* 341; 1952, *4*, 523.
6. *Wiloth F.*: Makrom. Chem., 1955, *15*, 2/3, 106; Kollo'd Ztsch. 1955, *143*, 3, 129, 138 (Neue Folge).

Lucrare comunicată în Sesiunea ICECHIM din 21—23 martie 1957.

LABORATOR

CONTRIBUȚII LA ANALIZA RAPIDĂ A LEȘIILOR DE LA FABRICAREA CLORATULUI DE POTASIU

Prof. C. LITEANU, V. MEDEANU și M. COSMA

CLORATUL de potasiu se fabrică prin tratarea cu clorură de potasiu a leșiei de la așa zisul clorier, cînd are loc următoarea reacție: $Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = CaCl_2 + 2KClO_3$.

Această leșie conține în general următorii componenți: $CaCl_2$, $Ca(ClO_3)_2$ și $Ca(ClO)_2$ (clor activ). Pentru o conducere rațională a procesului de fabricație este necesar să se cunoască atît concentrația soluției în $Ca(ClO_3)_2$, cît și aceea în KCl adăugată și evident a celorlați componenți. O analiză rapidă a componenților acestei leșii permite o conducere mai economică a întregului proces de fabricație.

Metoda de analiză a leșiilor de la clorier pe care o propunem are următorul mers: pe o probă aparte se dozează hipocloritul. Pe altă probă se dozează clorura după prealabila reducere a hipocloritului și se calculează cantitatea de clorură inițial existentă în soluție. În sfîrșit, pe altă probă se dozează clorura totală, după prealabila reducere atît a hipocloritului, cît și se a cloratului și se calculează cantitatea de clorat.

1. Dozarea hipocloritului

Dozarea hipocloritului se face iodometric în mediu acid. Se lucrează în mediu de acid acetic, pentru ca să nu fie redus și cloratul [1].

$$Ca(ClO)_2 + 4KJ + 4CH_3COOH = 2KCl + (CH_3COO)_2\ Ca + 2CH_3COOK + 2H_2O + 2J_2$$

Se calculează cantitatea de clorură corespunzătoare hipocloritului și care în următoarea etapă a analizei se scade din clorura determinată după reducerea hipocloritului, pentru a afla clorură inițială existentă în soluție.

În scopul simplificării analizei, hipocloritul se dozează cu ajutorul unei soluții de metiloranj acidulată cu H_2SO_4.

Soluția care conține hipocloritul (leșia) se află în biuretă. Pe aceeași probă se dozează apoi în continuare clorura totală cu $AgNO_3$, după Volhard. În acest mod se cîștigă timp, ne mai fiind necesară măsurarea a două probe pentru dozarea aparte a hipocloritului.

Metoda propusă pentru dozarea hipocloritului și dozarea în continuare a clorurii este valabilă numai cu condiția ca tot hipocloritul să se reducă la Cl^-. În acest scop am efectuat următoarea probă: soluției de metiloranj acidulată cu H_2SO_4 i se adaugă la cald (70 ..80°C) soluția de hipoclorit de calciu pînă la trecerea culorii de la roșu la galben pal. Produsul de oxidare al metiloranjului se extrage cu eter. Soluția eterică s-a evaporat și reziduul s-a topit cu K_2CO_3. După acidulare cu HNO_3, soluția obținută nu precipită cu $AgNO_3$.

În scopul unei depline verificări a reducerii cantitative a hipocloritului la Cl^- s-a dozat Cl^- dintr-o probă, atît după reducerea cu metiloranj, cît și după reducerea cu apă oxigenată, conform reacției: $Ca(ClO)_2 + 2H_2O_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2O_2$.

Apa oxigenată reduce cantitativ hipocloritul la clorură [2]. Cloratul nu este redus nici la rece, nici la cald [3].

Rezultatul acestei verificări este următorul (media a trei probe):

Pentru 1 ml leșie, consumul de $AgNO_3$ $10^{-1}n$ cu F = 1,0484, pentru proba redusă cu metiloranjul a fost de 1,76 ml, iar pentru proba redusă cu H_2O a fost de 1,77 ml. S-a lucrat cu o microbiuretă gradată în 10^{-2} ml, iar Cl^- s-a dozat după Volhard. Rezultatele le putem considera ca fiind practic identice.

Stabilirea titrului soluției de metiloranj

Titrul soluției de metiloranj se stabilește cu o leșie de analizat căreia în prealabil i s-a stabilit titrul în hipoclorit pe cale iodometrică. În acest scop se ia un volum de 5—10 ml leșie, căruia i se adaugă o soluție de KJ și se acidulează cu acid acetic 20%, pînă la pH~3 (se controlează cu hîrtie indicator universal). Iodul rezultat se titrează cu o soluție $10^{-1}n$ de $Na_2S_2O_3$.

Titrul soluției cu hipoclorit se exprimă în clor activ (126,92 g iod corepsunde la 35,46 g clor activ,) cît și în Cl^- în vederea calculelor ulterioare (2 × 126,92 g iod corespunde la 35,46 g Cl^-).

Se ia apoi într-un flacon conic un volum de 10—20 ml soluție de metiloranj 0,1%—0,05%, se acidulează cu 20—25 ml soluție de H_2SO_4 10% și după încălzire la 70 ... 80°C se titrează cu leșia de hipoclorit, care are deja titrul stabilit pe cale iodometrică, pînă la schimbarea culorii de la roșu la galben pal. Titrul soluției de metiloranj se exprimă atît în clor activ, cît și în clorură (Cl^-).

După o serie de încercări am ajuns la concluzia că numai la cald și în mediu acid, reacția dintre metiloranj și hipoclorit decurge cu viteză mare și se obține un viraj net. Cum la cald și în mediu acid hipocloritul se poate descompune cu pierderi de clor, este necesar ca soluția alcalină de hipoclorit să fie în biuretă și prin urmare soluția acidă de metiloranj va fi în flacon. Soluția de metiloranj se titrează o singură dată (2—3 probe) cu o soluție de hipoclorit, după care se poate folosi în continuare la alte analize. Titrul soluției de metlioranj se păstrează neschimbat timp de 2—3 luni.

Dozarea hipocloritului cu soluția de metiloranj se face evident întocmai ca în cazul stabilirii titrului soluției de metiloranj cu leșia de hipoclorit (leșie de clorier).

2. Dozarea clorurii și hipocloritului

În proba în care s-a dozat hipocloritul cu soluția de metiloranj se dozează în continuare clorura totală cu $AgNO_3$, după Volhard. Din cantitatea de clorură găsită se scade aceea provenită din hipoclorit și aflăm astfel cantitatea de clorură inițial existentă în proba luată în lucru.

3. Dozarea cloratului

Într-o altă porțiune a leșiei de analizat se dozează clorura totală după reducerea atît a hipocloritului, cît și a cloratului. Reducerea se face cu sulfat feros în mediu neutru. Efectuînd reducerea și în mediu alcalin (leșia ca atare), rezultatele obținute au fost identice cu acelea în care reducerea s-a făcut

în mediu neutru. Se cunoaşte că potenţialul redox al sistemului Fe^{3+} $e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$ scade mult odată cu creşterea *p*H-ului. În mediu alcalin funcţionează sistemul:

$Fe(OH)_3 + e^- \rightleftarrows Fe(OH)_2$, cu $E_0 = -0{,}56V$ (4)

Datorită acţiunii puternice reducătoare a sărurilor feroase în mediu alcalin, acestea se folosesc la reducerea azotaţilor pînă la amoniac, după reacţia: $NO_3^- + 8Fe(OH)_2 + 6H_2O = NH_3 + 8Fe(OH)_3 + OH^-$.

Tocmai datorită acestei comportări a sărurilor feroase în mediu alcalin am folosit sulfatul feros la reducerea cloratului a cărui stabilitate este bine cunoscută. Lucrînd deci în mediu neutru sau alcalin şi la cald (80 ... 90°C), reducerea cloratului are loc cu viteză mare (2—3 minute). Au loc următoare rele reacţii

$ClO_3^- + 6FeSO_4 + 3H_2O = Cl^- + 6SO_4FeOH$ (mediu neutru)

$ClO_3^- + 6Fe(OH)_2 + 3H_2O = Cl^- + 6Fe(OH)_3$ (mediu alcalin), respectiv:

$ClO^- + 2FeSO_4 + H_2O = Cl^- + 2SO_4FeOH$ (mediu neutru)

$ClO^- + 2Fe(OH)_2 + H_2O = Cl^- + 2Fe(OH)_3$ (mediu alcalin).

Se dizolvă în HNO_3 precipitatul de $Fe(OH)_3$ şi $Fe(OH)_2$, se îndepărtează gazele nitroase prin agitare, eventual prin fierbere (la nişă, apoi se răceşte pînă la temperatura camerii (la robinet) şi se dozează clorura totală după Volhard, dar fără a se mai adăuga sare ferică ca indicator, aceasta găsindu-se deja în soluţie.

Din cantitatea de clorură găsită se scade aceea iniţial existentă şi aceea provenită din hipoclorit şi aflăm astfel cantitatea de clorură provenită din clorat.

Reducerea cloratului cu sare feroasă (sulfatul feros) a fost studiată în prealabil pe substanţă pură. Pentru reducere se foloseşte sulfat feros în cantitate de patru ori mai mare decît aceea calculată după reacţia de oxido-reducere.

Pentru verificarea metodei s-a lucrat cu soluţia de clorat $10^{-1}m$ şi $10^{-2}m$, în absenţă de clorură şi în prezenţă de clorură, în cantitate de zece ori mai mare decît aceea rezultată din clorat. Rezultatele acestei titrări sînt trecute în tabelele 1 şi 2.

Tabela 1

Dozarea $KClO_3$ după metoda propusă

$KClO_3$ ml	$KClO_3$ cîntărit	$KClO_3$ găsit	$AgNO_3$ ml în exces	KSCN ml	Titrul $AgNO_3$	Diferenţa	Obs.
5	0,05130	0,05110	10	5,05	0,01567	−0,3%	Media a 4 determinări
5	0,05130	0,05098	20	14,245	0,01567	−0,5%	Media a 8 determinări
10	0,10260	0,1029	20	10,10	0,01567	+0,2%	Media a 4 determinări
5	0,005130	0,005146	20	17,90	0,0018289	+0,3%	Media a 3 determinări
5	0,005130	0,005016	20	17,95	0,0018289	−2%	Media a 4 determinări

Tabela 2

Titrarea $KClO_3$ în prezenţa KCl

KCl g	$KClO_3$ g	KCl din $KClO_3$ g	Cl^- teoretic g	Cl^- găsit g	diferenţa	Obs.
0,0848	0,01026	0,006244	0,04439	0,004488	+1 %	
0,0766	0,01026	0,006244	0,04047	0,04030	−0,4 %	
0,0765	0,01026	0,006244	0,04042	0,03997	−1 %	
0,0896	0,01026	0,006244	0,04666	0,04620	−0,8 %	

În tabela 3 sînt trecute rezultatele de la stabilirea titrului soluţiei de leşie în clor activ (hipoclorit) pe cale iodometrică.

Tabela 3

Stabilirea titrului leşiei în hipoclorit pe cale iodometrică

Leşie ml	$Na_2S_2O_3$ ml	Titrul $Na_2S_2O_3$	Clor activ în 1 000 ml g	Clorură în 1000 ml g	Observ.
5	5,7	0,0066068	1,0983	2,0491	Media a 6 determinări

În tabela 4 se arată rezultatul stabilirii titrului soluţiei de metiloranj în clor activ şi Cl^- cu ajutorul leşiei.

Tabela 4

Stabilirea titrului soluţiei de metiloranj în clor activ şi Cl^- (din hipoclorit)

Metiloranj ml	Leşie ml	Titrul leşiei în clor activ	Titrul leşiei în Cl^-	Titrul metiloranjului în clor activ	Titrul metiloranjului în Cl^-	Obs.
10	3,1	0,002098	0,0010491	0,00065048	0,00032524	Media a 3 determinări

Cu soluţia de metiloranj astfel titrată se poate doza clorul activ (hipocloritul) din alte soluţii de la clorier.

În tabela 5 se arată rezultatele determinării conţinutului leşiei în hipoclorit (şi clorură) cu ajutorul soluţiei de metiloranj.

Tabela 5

Determinarea conţinutului leşiei în hipoclorit şi clorură iniţială (hipocloritul este redus cu metiloranj)

Metiloranj ml	Leşie ml	$AgNO_3$ ml	KSCN ml	Titrul $AgNO_3$	Cl^- în 1 000 ml g	Cl^- iniţial în 1 000 ml g	Clor activ în 1 000 ml g	Observaţii
10	3,1	40	7,4	0,08303	184,46	1,0491	2,0983	Media a 7 determinări

În tabela 6 se arată rezultatele determinării conţinutului leşiei în clorat cu ajutorul soluţiei de sulfat feros în mediu neutru.

Tabela 6

Determinarea conţinutului leşiei în hipoclorit, clorură şi clorat (hipocloritul şi cloratul redus cu $FeSO_4$)

Leşie ml	$AgNO_3$ ml	KCSN ml	Cl^- total în 1 000 ml g	Cl^- din ClO_3 în 1 000 ml g	ClO_3 în 1 000 ml g	Obs.
5	75 titrul 0,08303	12,35	219,52	35,06	82,53	Media a 7 determinări

Timpul de analiză nu întrece 20 de minute.

Concluzii

În această lucrare se descrie o nouă metodă rapidă de analiză a leşiilor care conţin hipoclorit, clorură şi clorat.

Se titrează hipocloritul cu o soluţie de metiloranj căreia i-a fost stabilit titrul cu o leşie titrată iodometric. În aceste condiţii, hipocloritul este redus la clorură. În continuare, pe această probă se titrează argentometric (Volhard) clorura din hipoclorit şi cea iniţială. Pe o altă probă se reduce după metoda arătată, în mediu neutru cu $FeSO_4$ la clorură atît hipocloritul, cît şi cloratul şi se titrează argentometric (Volhard) clorul total.

Durata unei analize (clorură, hipoclorit şi clorat) nu întrece 20 de minute.

Bibliografie

1. *Rupp E.*: Z. Anal. Chem. 56, 580.
2. *Lunge G.*: Ber. 19, 1886, 869.
3. *Tanatar S.*: Ber. 32, 1899, 1014.
4. *Kolthoff I.M., Stenger V. A.*: „Obemnîi analiz" Tom. I., 1950, p. 354.

Lucrarea a fost prezentată la sesiunea ştiinţifică a Universităţii „V. Babeş"—Cluj, la 14—16 dec. 1956.

NOTE

A II-a CONFERINŢĂ PE ŢARĂ A CERCURILOR ŞTIINŢIFICE STUDENŢEŞTI

SECŢIA CHIMIE

În anul 1956 a avut loc Prima Conferinţă pe ţară a cercurilor ştiinţifice studenţeşti (vezi Revista de Chimie nr.7, 1956). Continuînd tradiţia, Ministerul Învăţămîntului şi Culturii împreună cu Uniunea Asociaţiilor Studenţilor din R. P. R. au organizat în zilele de 27—28 aprilie 1957 a II-a conferinţă pe ţară a cercurilor ştiinţifice studenţeşti, în centrul universitar Iaşi desfăşurîndu-şi lucrările Secţia de Chimie.

Au luat parte toate cercurile ştiinţifice studenţeşti de chimie din institutele de învăţămînt superior din R. P. R.

În cadrul subsecţiei de Chimie Teoretică au fost prezentate 15 lucrări, după cum urmează :

1. Ipoteze cu privire la mecanismul reacţiilor monomoleculare. Aplicaţii la descompunerea termică a diazoderivaţilor. — stud. Simion Zeno, Universitatea „C. I. Parhon" Bucureşti.
2. Hidrogenarea α — acetilenilalcoolilor şi a derivaţilor lor halogenaţi cu $LiAlH_4$ — stud. Fazekas Maria, Lörincz Eszter, Katona Miklos, Universitatea „Bolyai", Cluj.
3. Despre capacitatea de schimb a cationiţilor. Nota 1. O nouă metodă de determinare a capacităţii de schimb a cationiţilor — stud. Demian Maria şi Dobra Bălaşa, Universitatea „V. Babeş" Cluj.
4. Studiul gazelor degajate la umectarea sorbenţilor poroşi — stud. Mateiovici Ovidiu.
5. Cercetarea vitaminei C în organism la om — stud. Necrasov Leontina, Universitatea „Al. I. Cuza" Iaşi.
6. Noi metode de obţinere a combinaţiilor complexe de cobalt — stud. Rădulescu Ştefania, Universitatea „C. I. Parhon" Bucureşti.
7. Prepararea unor derivaţi ai amino-nitrililor — stud. Czegeni Jozsef şi Paniti Arpad, Universitatea „Bolyai" Cluj.
8. O nouă metodă volumetrică pentru dozarea nichelului — stud. Cordoş Emil, Universitatea „V. Babeş" Cluj.
9. Ciclooctatetraena (monografie) — stud. Silberg Ioan, Universitatea „V. Babeş", Cluj.
10. Cercetarea apelor reziduale din canalele de scurgere din oraşul Iaşi pentru valorificarea lor — stud. Adămoaia Coculeana, Universitatea „Al. I. Cuza", Iaşi.
11. Sinteze de plastifianţi catalizate cu schimbători de ioni — stud. Angelescu Emilian, Didicescu Const., Universitatea „C. I. Parhon" Bucureşti.
12. Un nou insecticid organo-fosforic : dimetilamido-bromfosfat de etil — stud. Deneş. Alex. şi Achim Florin.
13. Obţinerea esterilor acizilor fenoxiacetici în vederea utilizării lor ca substanţe herbicide — stud. Offenberg Harry, Universitatea „Al. I. Cuza" Iaşi.
14. Compuşii ciclici anorganici. Nota III. Studiu asupra posibilităţilor de izomerie ale compuşilor ciclici anorganici — stud. Haiduc Ionel, Universitatea „V. Babeş" Cluj.
15. Influenţa inhibitorilor organici şi anorganici asupra coroziunii oţelului 0L 34 — stud. Matei Maria, Universitatea „Al. I. Cuza" Iaşi.

În cadrul subsecţiei de Chimie Aplicată au fost prezentate următoarele lucrări :

1. Asupra comportării vîscozimetrice a sistemului cloroform-acetonă — stud. Nicolau Florin, Institutul Politehnic Bucureşti.
2. Contribuţii la studiul reacţiei de izomerizare şi disproporţionare a butilbenzenilor în prezenţa clorurii de aluminiu — stud. Baliu Sotir, Goncea Valentina, Popescu Gabriela, Rubatos Liliana, Institutul de Petrol şi Gaze Bucureşti.
3. Valorificarea cuprului din deşeul rezultat de la fabricarea compuşilor de zinc — stud. Sicinschi Nicolae, Cotrău Andrei, Institutul Politehnic Iaşi.
4. Instalaţie pentru obţinerea anhidridei ftalice din ortoxilen — stud. Moucha Florina, Institutul Politehnic Timişoara.
5. Posibilităţi de reducere a preţului de cost în industria chimică — stud. Costea Virgil, Institutul Politehnic Bucureşti.
6. Sinteze în seria indolului — stud. Anghelide Nicolae Institutul Politehnic Bucureşti.
7. Posibilităţi de utilizare a laptelui praf la fabricarea produselor dietetice acide şi la fabricarea brînzeturilor — stud. Lenţoiu Tudorel, Niţă Nicolae, Institutul Tehnic Galaţi.
8. Îmbunătăţirea rezistenţei la lumină a amestecurilor de coloranţi — stud. Drasinover L., Geogloman C., Moravcik H., Simion V., Institutul Politehnic Iaşi.
9. Asupra stabilirii unor relaţii matematice la reacţiile chimice în fază gazoasă — stud. Gross Iosif, Institutul Politehnic Timişoara.
10. Fracţionarea cromatografică a unui produs de condensare Friedel-Crafts (paragelul) — stud. Despa Stefan, Eftimescu C., Rhoe A., Institutul Petrol şi Gaze Bucureşti.
11. Studiul rezistenţei la şoc termic — stud. Ştefănescu Elena, Institutul Politehnic Bucureşti.
12. Sinteza diaceton-alcoolului — stud. Safta Marius, Institutul Politehnic Timişoara.
13. Despre sinteza 2,3-dimetil-butadien-1,3 şi noi copolimeri ai săi — stud. Stoicescu Constantin. Institutul Politehnic Bucureşti.
14. Fracţionarea cromatografică a unui reziduu de distilare atmosferică provenit dintr-un ţiţei semiparafinos — stud. Molfetta Sanda şi Fălcoveanu Cristina.
15. Butazolidina — stud. Balint Ionel, Institutul Politehnic Bucureşti.

Cele 30 de lucrări prezentate au avut o ţinută ştiinţifică şi multe dintre ele reprezintă o valoare însemnată din punct de vedere practic sau teoretic.

PROBLEME ÎN LEGĂTURĂ CU BREVETAREA INVENȚIILOR

Ing. MARIA ALEXANDRESCU

PRIN invenție brevetabilă se înțelege aceea realizare tehnică care se caracterizează prin : noutate pe plan mondial, progres tehnic și utilitate.

Invențiile elaborate în țara noastră și oferite statului, de către autorii lor, pot fi valorificate în țară și în străinătate.

Cînd din diferite motive (tehnice, lipsă de materii prime, posibilități de investiții etc) ele nu pot fi aplicate în țara noastră, pe cînd în alte țări ele și-ar putea găsi aplicare, drepturile de proprietate ce-i revin statului, prin cesiunea făcută de către autor, trebuie apărate prin brevetul eliberat de țara respectivă.

Pentru invențiile valorificate în țară, autorilor li se recunoaște dreptul de autor prin acordarea unui certificat de autor și a unei recompense calculată sau apreciată, în baza economiilor realizate într-unul din primii cinci ani de la data aplicării, considerîndu-se anul cel mai favorabil pentru autor.

Pentru invențiile neaplicate în țară, însă aplicate în străinătate, inventatorii primesc o cotă parte din sumele încasate de stat pentru acele invenții.

Înregistrările invențiilor în străinătate, în vederea obținerii brevetelor se fac prin Camera de Comerț Exterior, la cererea ministerelor, intituțiilor centrale sau sectorului cooperatist, cu avizul Oficiului de Stat pentru Standarde și Invenții.

Cererea de brevetare în străinătate se poate face înlăuntrul anului de prioritate, adică în termen de un an de la data înscrierii în registrul unic de invenții aflat la Oficiul de Stat pentru Standarde și Invenții și în acest caz, data certă se consideră data din registrul unic care anulează orice înscriere a unei lucrări identice înregistrată ulterior.

Înregistrarea în străinătate se poate face și după expirarea anului de prioritate, însă în acest caz luîndu-se în considerare data cînd se înscrie la Oficiul țării respective, există riscul ca înscrierea să fie anulată de orice lucrare identică publicată anterior sau înregistrată în termenul de prioritate.

Prioritatea nu este recunoscută decît de țările care fac parte din Uniunea Internațională pentru protecția proprietății industriale.

*

Caracterul de noutate al unei lucrări și deci și de invenție, conform instrucțiunilor date de către Oficiul de Stat pentru Standarde și Invenții, este decăzut la noi în țară dacă ea a fost făcută cunoscută prin publicare, conferințe, expoziții etc, cu mai mult de șase luni înainte de data înscrierii în registrul unic de inovații de la O.S.S.I., astfel încît să poată fi reprodusă de specialiști. În acest caz, Oficiul de Stat pentru Standarde și Invenții nu mai poate elibera certificatul de autor.

Pentru invențiile care urmează să fie brevetate și în străinătate, caracterul de invenție este decăzut dacă invenția a fost făcută publică înaintea anului de prioritate, adică înainte de înregistrarea ei în registrul unic. Acest lucru este valabil însă numai pentru țările care fac parte din Uniunea Internațională pentru protecția proprietății industriale. Toate celelalte țări nu acordă nici o clemență în privința publicării unei invenții.

Din această cauză se recomandă ca nici o lucrare tehnică care ar putea avea caracter de invenție să nu fie publicată înainte de :

a) a se înscrie în registrul unic de invenții de la Oficiul de Stat pentru Standarde și Invenții ;

b) a se lua o hotărîre cu privire la brevetarea ei în străinătate.

În cazul cînd comisia respectivă pentru brevetări din minister respinge brevetarea în străinătate, atunci acea invenție poate fi făcută publică.

Dacă însă ea este trimisă pentru înregistrare în vederea brevetării în străinătate, ea nu trebuie publicată înainte de a se fi înregistrat în țările respective. Adeverințele primite de minister, dovedesc acest lucru.

Dacă se solicită înregistrarea pentru brevetare în străinătate după expirarea anului de prioritate, atunci nu se admite nici un termen de publicare anterior înregistrării în registrul unic al țărilor unde se cere brevetarea.

Indicațiile de mai sus sînt valabile atît pentru autor, cît și pentru persoanele care au luat cunoștință de invenție pe orice altă cale (expertiză, referate tehnice, experimentări, ajutor tehnic etc). Publicarea sau divulgarea caracteristicilor unei propuneri de invenție prin faptul că duce la anularea caracterului de invenție al acelei lucrări, poate aduce prejudicii importante țării. Darea publicității unei invenții pe orice cale este considerată și de justiție ca o abatere gravă prevăzîndu-se în Codul Penal sancțiuni importante (c.p. art. 506).

Ținînd seama de prejudiciile la care poate duce publicarea unei lucrări tehnice considerată invenție, se recomandă ca nici o o lucrare de acest fel să nu fie dată publicității înainte de a se fi îndeplinit formalitățile arătate mai sus.

Simpla înregistrare a unei cereri de certificat de autor nu apără dreptul de autor și nu asigură data valabilă dacă ea nu a fost înscrisă în registrul unic de invenții. Înregistrarea în registrul unic de invenții, ca să fie valabilă, trebuie să cuprindă toate datele din cererea de certificat de autor „tip" și să fie însoțită de următoarele acte :

— descrierea tehnică a invenției cu revendicările de noutate ;

— desenele explicative, acolo unde este cazul ;

— înțelegerea scrisă a couatorilor cu privire la împărțirea procentuală a recompensei.

Redactarea descrierii trebuie să fie făcută conform normelor uzuale pentru astfel de lucrări, norme care în general sînt aceleași pentru toate țările.

Părțile principale al unei descrieri de invenții sînt :

1. Titlul.
2. Domeniul de aplicare.
3. Stadiul tehnicii cunoscut autorilor la data realizării.
4. Descrierea propriu zisă.
5. Avantajele ce le aduce invenția.
6. Revendicări de noutate asupra invenției.

Descrierea tehnică a propunerii de invenție trebuie să fie făcută clar, precis și complet, în așa fel încît să facă posibilă realizarea invenției de către specialiști și să scoată în evidență noutatea, avantajele și cel puțin una din aplicațiile ei.

Atît inventatorul, persoanele care au luat cunoștință de conținutul unui propuneri de invenție, precum și organele chemate a judeca propunerile de invenții și a organiza mișcarea de invenții și inovații în întreprinderi, direcții generale și minister, trebuie să știe că este în interesul inventatorului și al țării să se respecte toate indicațiile de mai sus, atît referitoare la păstrarea secretului, cît și cele referitoare la depunerea sub o formă cît mai corespunzătoare, a unei probleme de acest fel.

NORME INTERNE PENTRU APARATURA CHIMICĂ

DEZVOLTAREA continuă a industriei noastre chimice a condus la necesitatea elaborării de norme interne pentru aparatura specifică și frecventă, în vederea limitării și sistematizării gamelor, dimensiunilor etc, utilizate.

Institutul „IPROCHIM" fiind direct interesat în ridicarea calității proiectelor și în mărirea productivității muncii pe linia proiectării, a pornit în anul 1955 o acțiune organizată și susținută pentru realizarea normelor respective.

Ținînd seama că pentru întocmirea ansamblelor de utilaj este necesară stabilirea prealabilă a tipurilor, gamelor și dimensiunilor subansamblelor, prima preocupare a fost elaborarea normelor interne pentru acestea din urmă și anume pentru aparatura cu frecvența cea mai mare (recipienți cilindrici) ; în paralel, a fost necesară elaborarea unor norme pentru scara de presiuni nominale și a unor norme privind căptușirea aparaturii cu table, cu cărămizi antiacide ori plumbuire omogenă, cauciucare, bachelitare.

Normele interne elaborate de „IRPOCHIM" avînd caracter departamental sînt destinate a fi aplicate în întregul sector chimic. Considerînd că înafara marilor întreprinderi din

sector, cărora li s-au difuzat normele intrate în vigoare, sînt interesate în cunoaşterea şi aplicarea lor toate întreprinderile din industria chimică, începînd cu acest număr vom publica treptat pe cele apărute, în ordinea intrării lor în vigoare.

Pentru fiecare normă internă, vom expune sucint aspectele specifice privind documentarea şi soluţiile adoptate.

Deoarece parte dintre norme sînt voluminoase, cuprinzînd detalii de execuţie, vom menţiona cazurile în care se redau numai extrase.

M. I. Ch. — NI — 794 — 56 Trepte de presiune

Prima normă internă, elaborată de IPROCHIM, respectiv „Trepte de presiune pentru aparatura chimică metalică", a urmărit precizarea noţiunilor de presiune nominală, presiune de lucru şi presiune de probă, precum şi limitarea şi sistematizarea scării de presiuni nominale care să stea la baza calculului mecanic al aparaturii proiectate.

În cadrul documentării s-a făcut uz de STAS 283-49 (numere normale), STAS 2250-51 (Elemente pentru conducte — Presiuni nominale, presiuni de lucru, presiuni de încercare) şi de norme sovietice, germane şi maghiare; de asemenea s-au avut în vedere frecvenţele presiunilor nominale ale aparaturii chimice metalice.

În cadrul elaborării, s-au făcut cîteva rotunjiri uzuale ale numerelor normale ce indică presiunile; menţionăm numai că, în locul presiunii de 320 kg/cm² s-au prevăzut 325 kg/cm², deoarece aceasta din urmă este presiunea folosită curent în instalaţiile de sinteză a amoniacului.

Asupra adnotaţiei finale, precizăm că presiunile nominale pentru flanşe sînt cuprinse în seria de norme interne pentru flanşe M.I. Ch-NI-842...857, intrată ulterior în vigoare.

	Normă internă	M.I.Ch.—N.I.—794—56
Ministerul Industriei Chimice	Aparatură chimică **TREPTE DE PRESIUNE** pentru aparatura chimică metalică	Maşini şi utilaj pentru industria chimică D 70

1. Generalităţi

1.1. Norma se referă la aparatura chimică metalică, inclusiv recipienţii metalici ficşi utilizaţi în industria chimică, supusă la presiune interioară nominală mai mare de 0,7 at.

1.2. Presiunile indicate sînt suprapresiuni exprimate în at (kgf/cm²).

2. Definiţii

2.1. Presiunea nominală *Pn* este presiunea maximă, la temperatura de serviciu cea mai ridicată, la care se admite folosirea aparaturii în exploatare normală.

2.1.1. Presiunea nominală este mai mare, sau cel puţin egală cu presiunea de lucru, corespunzător: variaţiilor de presiune, temperaturii, sau altor condiţii, care pot apărea în exploatare normală.

2.1.2. Presiunea nominală se ia în considerare pentru calculul de rezistenţă al aparaturii, la care proba se face conform punctului 2.3.

2.1.3. Presiunea nominală se înscrie pe placa de timbru.

2.1.4. Dispozitivele de siguranţă (supape, membrane) se deschid automat la depăşirea presiunii nominale şi respectă prescripţiile art. 188—191 din „Instrucţiunile tehnice pentru recipienţi stabili sub presiune" nr. 429 din 25 octombrie 1955.

2.2. Presiunea de lucru sau efectivă *Pe* este presiunea maximă, măsurată cu manometrul, în condiţii de exploatare normală.

2.3. Presiunea de probă P*p* este presiunea la care se face proba la rece.
Pentru presiuni nominale pînă la 400 at:

$$Pp = 1{,}5\ Pn;$$

cu excepţia cazurilor prevăzute în Prescripţiile Tehnice D.G.M.C.I.R.

3. Notare

3.1. Notarea presiunilor nominale.
Exemplu: presiunea nominală de 10 at se notează 10 *Pn*.

3.2. Notarea presiunilor de lucru.
Exemplu: presiunea de lucru de 6 at se notează 6 *Pe*.

3.3. Notarea presiunilor de probă.
Exemplu: presiunea de probă de 15 at se notează 15 *Pp*.

4. Tipizare

4.1. Presiuni nominale în at:

1	10	100
	(12,5)	125
(1,6)	16	160
	20	200
2,5	25	250
	32	325
4	40	400
(5)	50	
6	64	
(8)	80	

Presiunile înscrise între paranteze sînt admise numai în cazurile în care există o justificare economică (metale deficitare, aparatură voluminoasă, etc).
Presiuni nominale pentru conducte, STAS 2250—51.
Presiuni nominale pentru flanşe M. I. Ch.—N. I.—...—56

DOCUMENTAREA ÎN SECTORUL CHIMIC

Sîmbătă 18 mai a.c. a avut loc la Timişoara o consfătuire organizată de Filiala A.S.I.T. — Timişoara, în cinstea Congresului al II-lea A.S.I.T. cu tema : „Documentarea în sectorul chimic".

Au fost prezentate şapte referate. Au participat membrii corpului didactic de la Facultatea de Chimie, ingineri şi tehnicieni de la întreprinderile chimice din oraş.

După cuvîntul de deschidere rostit de tov. dr. *Kimmel* din partea Filialei A.S.I.T., — ing. *V. Mitrofanovici* a prezentat referatul cu tema : „Importanţa documentării în sectorul chimic".

Referatul a expus domeniul documentării chimice, necesitatea documentării, care nu trebuie privită niciodată ca un scop în sine, sursele şi metodele de cunoaştere a documentaţiei, economicitatea documentării.

În dezvoltarea industriei petrolului şi chimiei din ţara noastră, prin aprecierea tehnicii moderne — a arătat referatul — documentarea are rolul de a semnala ultimile rezultate ale tehnicii, contribuind astfel la realizarea într-un timp mai scurt şi cu cheltuieli mai reduse, a unor procedee de lucru mai noi, a instalaţiilor de înaltă productivitate, a numeroase produse noi.

Tov. prof. dr. ing. *Reichel I.* a prezentat referatul „Documentarea ştiinţifică şi tehnică în cadrul pregătirii cadrelor tehnice".

Referatul a subliniat necesitatea iniţierii în problemele de documentare a cadrelor inginereşti încă în timpul studiilor universitare.

Documentarea cadrelor ştiinţifice şi inginereşti trebuie să fie la nivelul cel mai înalt posibil. Un inginer, a arătat referentul, care ciocăneşte numai în uzină şi execută munca şablon, nu justifică misiunea pentru care a fost pregătit. Pe lîngă preocupările productive, inginerul trebuie să se încadreze şi într-o activitate de cercetare cît de măruntă.

Referatul a subliniat necesitatea încă din timpul studiilor să se înveţe cel puţin două limbi străine.

În continuare, referatul a expus situaţia publicaţiilor de specialitate existente în bibliotecile din Timişoara şi a arătat necesitatea întocmirii unui index bibliografic regional.

Tov. *Wagmann Andrei* a vorbit despre documentarea pentru şcolile profesionale, insistînd în mod deosebit asupra modului de întocmire a manualelor şcolare destinate acestei şcoli.

Vorbitorul a arătat că în şcolile profesionale din regiune, documentarea tehnică este insuficientă şi că din această cauză actualizarea manualelor existente cu noile descoperiri în ştiinţă şi tehnică este mult îngreuiată.

Tot în cadrul documentării tehnice pentru profesori şi elevi, referentul a arătat că se resimte lipsa materialului documentar pentru lucrări practice de laborator şi lucrări practice în atelierele şcoală.

În referatul : „Importanţa propagandei tehnico-economice în dezvoltarea întreprinderilor industriale", tov. *Tache Constantin* a arătat legătura strînsă ce există între documentare şi propaganda tehnică, care se completează reciproc.

Referatul s-a ocupat de noua profesie pe care ştiinţa şi tehnica o impune, aceea de ziarist tehnic, de ziarist înarmat cu o pregătire tehnică, de necesitatea de a trezi în rîndurile inginerilor şi tehnicienilor dragostea pentru scris, pentru împărtăşirea experienţei acumulate.

Referatul a expus apoi diferitele forme de răspîndirea informaţiei tehnice şi tehnico-economice insistînd în mod deosebit asupra eficacităţii propagandei produselor Industriei Petrolului şi Chimiei.

Tov. ing. *V. Giuran* a prezentat un referat despre documentarea în sectorul chimic din regiunea Timişoara, arătînd lipsurile existente în acest domeniu în fiecare întreprindere..

Tov. ing. *S. Benari* în referatul „Organizarea actuală a documentării în sectorul chimic" a expus principiile de organizare a Centrului de Documentare al Industriei Petrolului şi Chimiei.

Referatul a fixat poziţia pe care cercetătorul de literatură — documentaristul — trebuie să o ocupe în desfăşurarea activităţii de documentare, arătînd nivelul cunoştiinţelor pe care acesta trebuie să le aibă.

Tehnicienii colectivului de documentare — a arătat referentul — nu trebuie să fie chimiştii care în urma unei decepţii şi-au părăsit locul de muncă, ci oamenii de ştiinţă bine instruiţi care se îndeletnicesc de preferinţă cu literatura ştiinţifică.

În continuare, ing. *S. Benari* a expus condiţiile ce se cer pentru o documentare creatoare. Tendinţa C.D.I.P.C. este ca în scurt timp, prin analiza tuturor surselor de informaţie existente, să propună o seamă întreagă de teme în legătură cu noile produse şi perfecţionări în metodele industriale.

La discuţii au luat parte un mare număr de vorbitori, care au subliniat necesitatea unei activităţi susţinute de documentare în toate întreprinderile industriei chimice.

În cadrul consfătuirii s-a anunţat hotărîrea Centrului de Documentare al Industrie Petrolului şi Chimiei de a înfiinţa o filială la Timişoara.

Consfătuirea a făcut o serie de recomandări ministerelor Industrie Petrolului şi Chimiei, Industriei Grele, Bunurilor de Consum, Învăţămîntului şi Culturii, pentru înzestrarea bibliotecilor tehnice din institute şi întreprinderi, pentru o activitate susţinută şi coordonată de documentare.

* * *

Al XVI-lea Congres internaţional de chimie pură şi aplicată are loc la Paris între 18 — 24 iulie 1957. Lucrările congresului vor fi repartizate în cadrul următoarelor 4 secţii :

secţia I-a : chimie fizică ;
secţia II-a : chimie universală ;
secţia III-a : chimie organică ;
secţia IV-a : comunicări diverse.

Dintre lucrările mai importante ce se vor prezenta cu acest prilej, menţionăm ;

— cataliza stereospecifică şi polimerii stereoizomerici ; prepararea de noi fibre, mase plastice şi elastomeri ;
— cercetări recente asupra actinidelor ;
— metode noi în studiul combustiei amestecurilor gazoase ;
— oxizi, sulfuri, seleniuri, teluriuri ale elementelor de tranziţie ;
— liniile de dezvoltare ale chimiei borului în cursul ultimilor 10 ani ;
— cîteva proprietăţi ale apei în cristale ;
— complecşi şi reactivităţi în chimia organo-metalică ;
— teoria termodinamică a difuziunii în lichide ;
— protactiniul şi elementele vecine ;
— studiul reacţiilor rapide prin spectrometria de masă ;
— chimia temperaturilor înalte — un domeniu de viitor ;
— structura şi comportarea compuşilor germaniului ;
— fotoreacţii electronice ale coloranţilor organici.

Cu prilejul congresului vor mai avea loc următoarele colocvii :

25 — 26 iulie, un colocviu cu tema : Bazele ştiinţifice ale încercărilor elastomerilor, fibrelor şi maselor plastice.

23 — 24 iulie, un colocviu cu tema : Metode electrochimice moderne de analiză.

25 — 29 iulie un colocviu cu tema : Criterii de puritate ale proteinelor.

22 — 24 iulie, un colocviu cu tema : Geochimia.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

PURIFICAREA APEI CU BIOXID DE CLOR Este cunoscut că la purificarea cu clor, dezodorizarea și decolorarea apei nu este întodeauna perfectă, mai ales în prezența substanțelor organice. S-a observat însă că la adăugarea cantităților mici de bioxid de clor, la clorul gazos, se obțin rezultate ireproșabile, deoarece bioxidul de clor este un oxidant mult mai puternic decît clorul, avînd totodată proprietăți dezinfectante mai bune.

Prin folosirea concomitentă a bioxidului de clor, costul de purificare a apei a fost redus cu 72,5 %.

07—1—083

NOI FLUORURI ALE MOLIBDENULUI Prin acțiunea fluorului gazos asupra hexacarbonilului de molibden la temperatura de 75°C se formează un compus solid de culoarea măsliniu-verde, pe lîngă oxid de carbon liber. Dacă s-a lucrat cu cantități mai mari de 1 g, s-au putut observa explozii, cu toate că compusul final nu este exploziv. La încălzirea acestui compus măsliniu-verde, la 170°C în vid, se obține un distilat galben cu p. t. = 64°C care este pentafluorura de molibden, MoF_5. Reziduul are culoarea verde deschisă și constă din tetrafluorură de molibden, MoF_4. Amîndouă substanțele se hidrolizează instantaneu în apă.

07—1—084

DERIVAȚI MONOHALOGENAȚI AI NITRURII DE SULF Clorura de tiotritiazil, S_4N_3Cl a fost obținută din S_4N_4 cu ajutorul clorurii de acetil. Ca produse secundare se formează diacetamidă și bioxid de sulf. S-a dovedit că formarea clorurii de tiotritiazil se datorește prezenței acidului clorhidric în clorura de acetil. De fapt, prin reacția acidului clorhidric cu N_4S_4 în anumite condiții, s-a putut obține S_4N_3Cl.

07—1—086

CARBON MACROCRISTALIN Prin sublimarea grafitului sintetic în vid înaintat, s-a obținut carbon macrocristalin, unde distanța între fiecare lamelă formată din rețea de atomi de carbon, este egală cu 3,45 Å. Suprafața carbonului macrocristalin este noduroasă și are un luciu metalic gri. Duritatea după Mohs este 1 — 2, conținutul în carbon este de peste 99 %, iar în cenușă mai puțin de 0,4 %.

07—1—087

NOI FOSFAȚI DE SODIU CONDENSAȚI La încălzirea acidului ortofosforic la 200...300°C are loc o reacție de condensare și se formează acizi fosforici condensați. Metafosfați cristalini acizi se pot obține în mod similar. Dacă se încălzește acid ortofosfatic cu ortofosfat monosodic la 500°C se obține o topitură de metafosfați acizi care se solidifică în 12 ore la temperatura de 300°C, prin formarea unei mase vitroase. În funcție de proporția de acid ortofosforic și ortofosfat se obține o serie de compuși noi ca de exemplu : $Na_2H_2(PO_3)_4$, $NaH(PO_3)_3$, $[Na_3H(PO_3)_4]_n$ $Na_2(NH_4)_2(PO_3)_4$ etc.

07—1—088

FABRICAREA AZOTAȚILOR La fabricarea azotaților prin dizolvarea metalelor în acid nitric se pierd cantități importante de acid azotic, sub formă de oxid de azot, care se formează ca produs secundar al reacției. Aceasta constituie concomitent un pericol din punct de vedere al protecției muncii. La fabricarea azotatului de argint de exemplu, reacția are loc conform ecuației :

$$6\ Ag + 8\ HNO_3 = 6\ AgNO_3 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

Spălarea gazelor nitroase reziduale este dificilă și scumpă, iar acidul azotic eventual recuperat este prea diluat și folosirea lui nu este rentabilă.

Pentru înlăturarea acestor neajunsuri s-a elaborat un procedeu foarte simplu, în care nu numai problema gazelor reziduale nocive a fost rezolvată, dar s-a putut recupera un acid azotic suficient de concentrat pentru a fi folosit la dezvoltarea metalului. Acest procedeu se bazează pe oxidarea oxidului de azot, conform ecuației, cu oxigen gazos :

$$4\ NO + 2\ O_2 = 4\ NO_2$$

$$4\ NO_2 + O_2 + H_2O = 4\ NHO_3$$

Se întrebuințează un exces mic de oxigen care asigură bunul mers al reacției. Cu ajutorul acestei metode au fost obținuți azotat de argint, de bismut, de plumb, de nichel etc. La fabricarea azotatului de argint s-au putut reduce pierderile de acid azotic de la 25 % la mai puțin de 1 %. Oxigenul folosit la reoxidarea oxidului de azot a costat numai o pătrime din valoarea acidului azotic recuperat. Se descrie detaliat modul de funcționare a instalației pe baza schemei de fabricație.

07—1—089

PLUMBAT DE CALCIU Cercetările recente au arătat că plumbatul de calciu poate fi folosit cu succes ca pigment anticorosiv pentru oțel. Acesta are proprietăți bazice și oxidante ca și miniul de plumb și poate fi bine aplicat cu ulei de in. Se crede că plumbatul de calciu are un efect de pasivare, atît asupra suprafețelor catodice, cît și a celor anodice în oțel și în aceasta constă diferența între acesta și ceilalți pigmenți anticorosivi. Vopsele făcute din plumbat de calciu și ulei de in au o suprafață netedă și au o aderență foarte mare pe oțel galvanizat și pe lemn.

Din punct de vedere chimic, plumbatul de calciu, Ca_2PbO_4 se deosebește de ceilalți pigmenți pe bază de plumb, prin aceea că plumbul se găsește în partea anionică a moleculei. Similitudinea între miniu, care reprezintă din punct de vedere chimic un ortoplumbat și plumbatul de calciu, se poate vedea și din formula chimică care este, pentru miniu, $2\ PbO \cdot PbO_2$, iar pentru plumbat de calciu $2CaO \cdot PbO_2$. Avînd în vedere aceste formule, precum și bazicitatea mai mare a plumbatului de calciu, este ușor de înțeles puterea de inhibare anodică superioară a acestuia în comparație cu miniul de plumb.

Cu toate că plumbatul de calciu este de mult cunoscut, posibilitatea de utilizare ca pigment a fost descoperită abia în anul 1950. De atunci, plumbatul de calciu a devenit un pigment important care se fabrică în cantități mari. Plumbatul de calciu are o culoare gri, o greutate specifică de 5,7 și conține 64 — 66 % peroxid de plumb. In apă fierbinte se descompune prin formarea hidroxizilor respectivi.

Dacă au fost imersate piese de oţel polizat într-o suspensie apoasă de plumbat de calciu şi a fost barbotat aer prin această suspensie, nu numai că nu s-a putut observa nici o ruginire, dar suprafaţa oţelului a fost acoperită cu o peliculă gri, aderentă, de carbonat de calciu, care chiar după terminarea încercării a avut un efect de producţie de lungă durată asupra oţelului, în atmosferă. Oţelul vopsit cu plumbat de calciu are o rezistenţă remarcabilă faţă de apa sărată.

Deoarece plumbatul de calciu are o tendinţă de sedimentare în vopsele, se recomandă folosirea unui agent contra sedimentării, de exemplu stearat de aluminiu, în proporţie de 0,3 %. Avînd în vedere puterea mare anticorosivă a plumbatului de calciu, acesta poate să fie înlocuit parţial cu alţi pigmenţi în vopsele, pînă la o proporţie de circa 50 %.

Încercările recente au arătat că plumbatul de calciu poate fi aplicat cu succes şi la vopsirea aluminiului.

07—1—090

GRAFIT PENTRU FILTRAREA APEI Grafit mărunţit la dimensiunea de 0,4 mm este un material foarte adecvat pentru filtrarea apei şi este în această privinţă superior nisipului şi antracitului. Se obţine o apă limpede. Grafitul poate fi uşor spălat şi necesită pentru spălare mai puţină apă decît nisipul. Penetraţia materialelor în suspensie în filtru a fost determinată prin folosirea izotopilor radioactivi Fe^{55} şi Fe^{59}, sub formă de clorură ferică.

07—1—091

PREPARAREA SIMULTANĂ A SULFATULUI DE AMONIU ŞI A CARBONATULUI DE SODIU Într-o soluţie apoasă de 100 kg sulfat de sodiu şi 15,5 kg amoniac se introduce la 15... ...45°C bioxid de carbon. Se formează bicarbonat de sodiu, care după centrifugare şi calcinare dă 48 kg sodă calcinată de puritate de 99,85 %. Leşia-mumă de la bicarbonat de sodiu se acidulează cu acidul sulfuric şi se răceşte la — 8°C, se precipită 72 kg sulfat de sodiu. Leşia-mumă de la sulfat de sodiu se evaporă la 100°C pînă la o densitate de 37,3...37,4°Bé şi se centrifughează la cald. Se obţin 58 kg sulfat de amoniu de o puritate de 97,5 %. Soluţia reziduală se reciclează la faza de cristalizare a sulfatului de sodiu.

07—1—092

HIDRAT DE ALUMINIU FIN GRANULAT Un hidrat de aluminiu fin granulat, avînd granulaţia de $< 0,5\ \mu$, care este adecvat ca umplutură în industria de cauciuc, sau pentru mase plastice, sau ca pigment, poate fi obţinut dintr-o soluţie saturată de aluminat de sodiu, unde proporţia între oxidul de sodiu şi oxidul de aluminiu este de $< 1 : 1$.

Se dizolvă 750 g hidroxid de sodiu în 1 l apă şi apoi se adaugă sub încălzire 1 320 g hidrat de aluminiu. Soluţia filtrată de insolubile se adaugă la 3 l apă, încet, la temperatura de 10...30°C. Aproximativ jumătate din Al_2O_3 se precipită sub forma de hidroxid de aluminiu. După 1 — 3 ore soluţia se diluează cu 7 l apă de 50°C şi suspensia se agită timp de 24 ore. După aceea se mai adaugă 62 l soluţie de aluminat de sodiu cu un conţinut de 150 g/l Na_2O şi 120 g/l Al_2O_3 şi se agită mai departe timp de 24 ore la 50°C, se filtrează, se spală şi se usucă. Rezultă 7,3 kg alumină hidratată fin granulată.

07—1—093

BIOXID DE TITAN Vapori de tetrahalogenuri de titan cu un conţinut de $< 0,1$ % din V, Fe şi Cr trec în amestec cu oxigen printr-un pat fluidizat, constînd din TiO_2, Al_2O_3 sau SiO_2, la o temperatură de circa 1 000°C. Reacţia are loc într-un tub cu un diametru de 51 mm. Debitul oxigenului este 3,3 l/min, iar al tetraclorurii de titan (socotit după produsul lichid) de 13,5 ml/min. Bioxidul de titan se separă în cea mai mare parte în cicloane, circa 25 % rămîne în patul fluidizat. Dimensiunea medie a bioxidului de titan obţinut este de 0,21 μ.

07—1—094

RAFINAREA SELENIULUI La soluţia apoasă a compuşilor de seleniu, care conţine impurităţi, se adaugă o sare a unui metal, ca de exemplu Fe, Al, Ni, Co, Mg sau Mn şi în caz de nevoie un agent de neutralizare. Se formează un precipitat care adsoarbe impurităţile, ca Te, As, Sb, Sn, Pb şi Hg. Cantitatea de agent de neutralizare este astfel calculată ca să se evite precipitarea seleniului. De exemplu 37 g sulfat feros se dizolvă în 8 l soluţie alcalină impură de selenit şi seleniat de sodiu. Această soluţie se neutralizează cu 1,35 l soluţie impură de bioxid de seleniu, se decantează şi se filtrează precipitatul. Din filtrat seleniul se precipită cu ajutorul bioxidului de sulf. Se obţine un seleniu conţinînd ca impurităţi : Te $< 0,001$ %, Sb $< 0,0005$ %, Bi $< 0,0002$ % şi Pb $< 0,0005$ %.

07—1—095

HIDROXIZII METALELOR ALCALINE Hidroxizii metalelor alcaline se obţin sub formă de soluţii concentrate prin trecerea unei soluţii concentrate de hidroxid de bariu sau de stronţiu, printr-o coloană umplută cu un schimbător de cationi sintetic, în care sodiul se înlocuieşte cu calciu sau cu stronţiu. Schimbătorul de cation se regenerează cu o soluţie de NaCl şi se reciclează, soluţia de clorură de calicu, sau de bariu formată la regenerare este pusă în contact cu forma hidroxilică a unui schimbător de anion, sau cu $Cu(NH_3)_2(OH)_2$. Din soluţia răcită se cristalizează $Ba(OH)_2$ sau $Sr(OH)_2$, care apoi este dizolvată în apă fierbinte, pentru obţinerea unei soluţii concentrate, care intră în reacţie din nou cu schimbătorul de cation. În acest procedeu nu este nevoie de evaporatoare sau de boiler.

07—1—096

CREUZETE DIN SULFURĂ DE CERIU S-au preparat creuzete din sulfură de ceriu, care pot fi folosite pînă la temperatura de 2 000°C. Ele au culoarea alamei şi au un sunet metalic la lovire. Sulfura de ceriu se obţine din bioxid de ceriu cu ajutorul hidrogenului sulfurat la 1 110°C, prin formarea intermediară a sescvisulfurii de ceriu, Ce_2S_3, care apoi se reduce cu hidrura de ceriu în CeS, în vid, la 2 000°C. Sulfura de ceriu obţinută se macină şi praful de CeS se presează în forme, folosind ca liant alcool cetilic. Obiectul presat se încălzeşte întîi în vid la 125°C şi apoi, după evaporarea alcoolului cetilic, la 2 000°C.

07—1—097

UN NOU MODERATOR PENTRU REACTOARE NUCLEARE Cercetările au arătat că izopropil-bifenilul care se produce actualmente într-o instalaţie pilot, poate servi ca moderator şi totodată ca agent de răcire la reactoare nucleare. Izopropil-bifenilul este foarte puţin corosiv, devine numai într-o măsură mică radioactiv şi produsele formate la descompunerea lui pot fi uşor separate prin distilare.

07—1—098

Chimie Organică

OBŢINEREA NITRILULUI ACRILIC Metoda de preparare a nitrilului acrilic din acetilenă şi din acid cianhidric a fost îmbunătăţită prin folosirea drept catalizator o soluţie acidă a unei sări complexe a clorurii cuproase. Clorura cuproasă se dizolvă cu ajutorul clorurii de amoniu, clorurii de potasiu sau a clorhidratului de etanolamină. Aciditatea soluţiei se ajustează prin adăugarea acizilor minerali tari. Caracteristica principală a metodei este circularea continuă a catalizatorului lichid în contracurent cu acetilena. Acidul cianhidric este absorbit rapid de catalizator. Reacţia are loc la 80...90°C. Se întrebuinţează 0,02 — 0,03 părţi HCN pentru o parte CuCl pe oră. Proporţia moleculară între C_2H_2 şi HCN este 5 : 1 pînă la 7 : 1. Randamentele

obţinute sînt relativ ridicate faţă de cele obţinute după metoda care utilizează catalizatorul static. Instalaţia constă dintr-un vas de reacţie, un scruber şi un stripper. Catalizatorul lichid se pulverizează printr-o placă perforată, aşezată pe partea superioară a vasului de reacţie şi curge apoi printr-o umplutură formată din şele Berl spre partea inferioară a vasului de unde se recirculă. Acetilena se introduce pe partea inferioară a vasului în vederea obţinerii unui contact mai intim cu catalizatorul. Acidul cianhidric poate fi introdus prin orice parte a vasului.

07—2—060

SULFONAREA CONTINUĂ A COMPUŞILOR ORGANICI Sulfonarea continuă a compuşilor organici cu ajutorul acidului clorsulfonic se execută într-un aparat similar cu o centrifugă, prevăzut ca o manta de răcire. Compuşii organici, ca de exemplu alcoolii graşi sau hidrocarburile olefinice, vin în contact cu acidul clorsulfonic în acest aparat sub forma unei pelicule subţiri (0,5 — 50 mm) generată prin forţa centrifugală. Căldura de reacţie este preluată de mantaua de răcire supradimensionată. Sulfonarea are loc în fază omogenă, fără supraîncălzire locală şi fără spumare şi prin eliminarea rapidă a acidului clorhidric format în reacţie. Astfel descompunerea produsului de reacţie este împiedicată.

07—2—061

ACID CITRAZINIC Acidul citrazinic se obţine cu randament bun prin încălzirea triamidei acidului citric sau a esteramidei acidului citric, dizolvate într-un solvent organic, în prezenţa unui catalizator bazic. De exemplu 1 820 g triamidă a acidului citric se adaugă la o soluţie de 1 kg carbonat de sodiu în 4 litri etilglicol uscat şi se încălzeşte la 130 ... 140°C, timp de 30 minute. Se formează ca produs intermediar citrazinamidă, care se hidrolizează cu 6 litri NaOH 5 *n*, la fierbere. Hidrolizatul răcit se acidulează cu acid clorhidric concentrat obţinîndu-se cu un randament de 80,5 % acid citrazinic. Acest acid serveşte ca produs intermediar la fabricarea rimifonului.

07—2—066

ALCOOLI Hidratarea hidrocarburilor nesaturate în vederea obţinerii alcoolilor respectivi poate fi realizată prin adiţionarea apei în prezenţa răşinilor schimbătoare de ioni. De exemplu, 50 g apă pe oră şi litru catalizator şi 50 g izobutilenă lichidă trec la 120°C şi la o presiune de 40 at printr-un tub umplut cu un schimbător de ioni, obţinut prin condensarea fenolului, formaldehidei şi a sulfitului de sodiu, tratat cu acid clorhidric 10 % şi spălat cu apă distilată. Rezultă un amestec de alcooli, cu un conţinut de 85,6 % alcool butilic terţiar.

07—2—062

DEZALCHILAREA ETILBENZENULUI S-a examinat posibilitatea de dezalchilare a etilbenzenului în vederea obţinerii hidrocarburilor aromatice inferioare. S-a întrebuinţat un catalizator de cracare microsferoidal. Randamentul în hidrocarburi aromatice cu 6 şi 7 atomi de carbon reprezintă o funcţie liniară a debitului.

Formarea cocsului a putut fi redusă prin folosirea vaporilor de apă ca diluant; formarea etilenei a fost mărită concomitent. La temperatura de 585°C, la un debit de 0,6 l/h şi la o proporţie de 0,6 apă : ulei, s-a realizat o conversie de 32 vol % etilbenzen, obţinîndu-se 18,8 vol % benzen şi 2,2 vol % toluen, ceea ce înseamnă o conversie totală de 89 mol %.

07—2—064

SULFONAREA ULEIURILOR MINERALE A fost cercetată sulfonarea uleiurilor de uns rafinate, în vederea obţinerii sulfoacizilor solubili în ulei. Drept agent de sulfonare s-a întrebuinţat trioxid de sulf, sub formă de vapori, purtat de aer. S-au obţinut randamente superioare celor rezultate la sulfonarea cu oleum şi s-a format o cantitate de gudroane acide. Culoarea produselor sulfonate variază mult. Pe baza rezultatelor obţinute s-a putut trage concluzia că trioxidul de sulf este un agent de sulfonare mai eficace decît oleum. Folosirea trioxidului de sulf lichid nu este recomandabilă, din cauza randamentelor mai slabe. Temperatura de sulfonare a variat între 55...90°C. Prin folosirea unor diluanţi ca hexan, diclorură de etilenă şi bioxid de sulf lichid s-a putut reduce temperatura de sulfonare şi s-au obţinut produse de o culoare mai deschisă.

07—2—065

O NOUĂ METODĂ DE PREPARARE A METILSTIRENULUI S-a elaborat o nouă metodă de preparare a metilstirenului care constă în condensarea toluenului cu acetilenă în prezenţa unui catalizator de sulfat de mercur — acid sulfuric, în vederea obţinerii ditolil-etanului, care apoi prin cracare termică dă toluen şi metilstiren. Acest procedeu este important deoarece polimerul obţinut din metilstiren are un punct de înmuiere superior celui preparat din stiren şi chiar superior polimerilor metilstirenici obţinuţi în metilstiren, rezultat la alte procedee. Această comportare se explică prin faptul că metilstirenul obţinut după noul procedeu conţine 30 % izomer orto, care lipseşte din celelalte produse comerciale.

La executarea acestui procedeu rezultă o cantitate relativ mare de acid sulfuric deşeu, cu un conţinut de mercur, al cărui prelucrare şi regenerare prezintă dificultăţi. Problema a fost rezolvată, prin hidroliza acidului rezidual ca abur supraîncălzit. Se recuperează toluenul şi mercurul, iar acidul sulfuric rezultat este suficient de concentrat pentru a fi folosit în industria de îngrăşăminte artificiale.

07—2—066

INTRODUCEREA DIRECTĂ A MERCURULUI IN NUCLEUL BENZENIC Compuşii aromatici ai mercurului sînt importanţi, fiind întrebuinţaţi ca produse intermediare la fabricarea medicamentelor şi fungicidelor. A fost examinată reacţia de substituţie directă fără întrebuinţarea catalizatorilor; agentul de mercurizare folosit a fost acetatul mercuric. S-a constatat că formarea compusului monomercuric este favorizată în prezenţa unui exces de benzen. La un exces de acid acetic, cresc randamentele atît în compus monomercuric, cît şi dimercuric. La ridicarea temperaturii creşte randamentul în compus monomercuric, peste 110°C scade randamentul atît în compuşi mono- cît şi bimercurici. Prezenţa apei favorizează formarea compusului monomercuric. Reacţia de formarea a compuşilor mercurici este reversibilă. Formarea compusului dimercuric poate fi inhibată prin adăugarea de compus dimercuric la amestecul de reacţie, adică prin reciclarea acestui compus. S-a elaborat o metodă analitică standard, care serveşte la controlul procedeului industrial.

07—2—067

PREPARAREA ACIDULUI TEREFTALIC ŞI A ACIDULUI FTALIC Butena se dimerizează prin încălzire cu trietilaluminiu şi dimerul rezultat se aromatizează cu ajutorul unui catalizator de CrO_3. Rezultă un amestec de *o*- şi *p*-xilen practic liber de *m*-xilen, care se transformă prin oxidare în acizii respectivi. De exemplu 10 kg 1-buten uscat se amestecă, într-o atmosferă de azot, cu 1 kg $Al(C_2H_5)_3$ şi se introduce prin pompare într-un tub de reacţie. Amestecul se încălzeşte la 200°C, la o presiune de 200 at. După terminarea reacţiei, butenul dimerizat cu punct de fierbere 120°C, se separă prin distilare fracţionată. Acesta trece apoi la 450°C, cu un timp de contact de 6 secunde, peste un catalizator de aromatizare de CrO_3. Produsul de reacţie se distilă şi partea cu punct de fierbere mai ridicat se amestecă cu un volum egal de alcool metilic, se răceşte la — 80°C şi se separă *p*-xilenul brut prin filtrare, de *o*-xilenul rămas dizolvat în alcoolul metilic; *p*-xilenul se purifică apoi prin distilare. Din soluţia metanolică *o*-xilenul se recuperează de asemenea prin distilare fracţionată.

Pentru prepararea acidului tereftalic, 100 g *p*-xilen se suspendă în 10 l apă, se încălzește sub reflux la 90°C și se adaugă treptat 600 g permanganat de potasiu într-un interval de 12 ore. Excesul de $KMnO_4$ se elimină cu un adaos de alcool metilic; nămolul de MnO_2 se separă de soluție prin filtrare și acidul tereftalic se obține prin acidularea soluției. Randament: 120 g acid tereftalic pur.

07—2—068

ACID ADIPIC Acid adipic se poate obține din butilenglicol și oxid de carbon, cu randamente mai bune, dacă se întrebuințează un catalizator de aliaj de nichel, în prezența iodului și a bismutului, care acționează drept activatori. De exemplu se încălzesc 250 g butilenglicol, 2 g iod, 0,4 g bismut pulverizat și 15 g catalizor de nichel compus din 92% Ni, 5% Co și 3% Bi, timp de 20 ore la 235...240°C sub o presiune de 200 at oxid de carbon. Rezultă 42,6% acid adipic 11,8% acizi izomeri și 18% acid valeric și valerolactonă.

07—2—069

XILEN DIN TOLUEN Se poate obține xilen din produsele de condensare ale toluenului cu formaldehidă, care constau din produse di-, tri- și tetramere, ca de exemplu ditolil metan, prin trecerea printr-un catalizator preparat pe bază de silicat de aluminiu, la temperaturi de peste 300°C, în prezența vaporilor de apă. Drept catalizator se întrebuințează caolina, pământ de diatomee sau amestecuri de silicat de aluminiu cu oxid de titan sau de zirconiu. Degradarea moleculară a compușilor combinați are loc fără izomerizare și astfel ($p-CH_3C_6H_4)_2CH_2$ dă $p-C_6H_4(CH_3)_2$.

De exemplu, 500 g/l și per oră produse de condensare obținute din toluen și formaldehidă sînt conduse peste silicat de aluminiu granulat la temperatură de 400...410°C. În același timp se introduce un amestec din vapori și hidrogen 5:1 cu un debit de 500 l/h și pe litru de catalizator. Din produsul de reacție se poate separa amestecul de xileni și toluen cu un randament de 90%. Produsele de condensare nereacționate sînt recirculate.

07—2—070

OBȚINEREA COMPUȘILOR CLORURAȚI AI BENZENULUI DIN DEȘEURI La încălzirea izomerilor de hexaclorciclohexan, care rezultă ca deșeu la fabricarea γ-hexaclor-ciclohexanului, cu clorură de aluminiu sau cu clorură ferică, sub presiunea proprie a acidului clorhidric gazos, care se degajă din reacție, se formează 1, 3, 5- și 1, 2, 4-triclorbenzen, 1, 2, 4, 5- tetraclorbenzen, pentaclor bifenil și hexaclor bifenil. Aceștia pot servi ca produse intermediare la fabricarea coloranților organici și a insecticidelor și ca lichide pentru transformatoare.

07—2—071

SINTEZA ACIDULUI CIANHIDRIC DIN OXID DE CARBON ȘI AMONIAC PRIN FORMAMIDĂ Sinteza se realizează în mai multe etape. Întîi se prepară formiat de metil prin încălzirea alcoolului metilic cu CO într-o autoclavă, timp de 5 — 7 ore la 50...70°C, la o presiune de 50 kg/cm², în prezența a 2% sodiu, care servește drept catalizator. Se obține formiat de metil, cu un randament de circa 90%. La presiuni mai înalte, randamentul a crescut, însă conversia era mult sub valorile calculate. La temperaturi mai ridicate, reacția a progresat mai rapid, însă randamentul a scăzut. Formiatul de metil a fost transformat apoi în soluție metanolică, în formamidă, cu ajutorul amoniacului, la 70°C, timp de 2 — 4 ore, obținînd randamente de 92,3, respectiv 87,4%. Prin piroliza formamidei în faza gazoasă, la 530...600°C, într-un tub de cuarț umplut cu sîrmă de aluminiu acoperită cu Al_2O_3, se obține cu un randament de aproximativ 96%, acid cianhidric. S-au putut obține de asemenea rezultate bune la folosirea fierului, ferosiliciului și a oțelului anticorosiv, drept catalizator. Acidul cianhidric rezultat a fost adsorbit în acid sulfuric, de concentrație sub 30% și a fost recuperat din această soluție cu un randament de peste 90%. Pierderile se datoresc hidrolizei, care nu s-a putut împiedeca.

Au fost încercate de asemenea la piroliza formamidei, drept catalizatori, un aliaj din mangan-cupru (cu 1,4 %Mn) care a dat rezultatele cele mai bune, și mangan și cupru ca atare.

07—2—072

ALCOOLI SUPERIORI Alcooli superiori pot fi obținuți din alcoolii care conțin cel puțin 3 atomi de carbon în molecula lor. În acest scop alcoolii sînt conduși, în stare lichidă, la temperaturi de 350... ...400°C (preferabil între 260 ... 320°C și la presiuni de 5 — 200 at, în general între 10 și 20 at în prezența compușilor alcalini, peste un catalizator în pat fix, care constă din magneziu, aluminiu, zinc sau amestecuri din aceste metale. Alcoolii formați conțin un număr dublu de atomi de carbon față de materia primă și pot servi ca produse intermediare la fabricarea agenților de cimentare, a detergenților, a medicamentelor etc.

De exemplu: alcool butilic, cu un conținut de 3% hidroxid de potasiu se pompează la 302°C și 67 at printr-un tub de oțel, umplut cu o țesătură de sîrmă de fier zincată, cu un debit de 70 410 g în 44 ore. Volumul catalizatorului este 3 l. Rezultă 11 440 g butanol nereacționat, 4 453 g alcool izobutilic și 42 g alcooli cu catena ramificată, avînd 12 atomi de carbon în molecula lor.

07—2—073

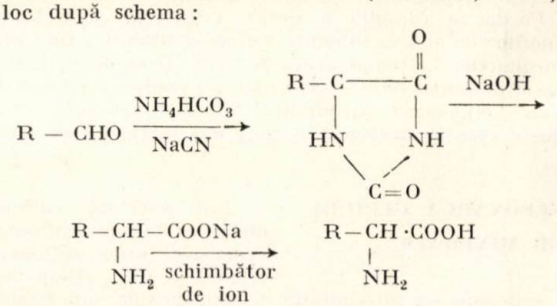
O NOUĂ SINTEZĂ A AMINELOR ALIFATICE Se obțin amine alifatice prin trecerea unui amestec de gaze constînd din 23 — 31% CO, 47 — 62% H_2 și 8 — 30% NH_3, la 205...240°C, la presiuni de 60—200 at și la o viteză, de l/oră un amestec de amine, cu un randament de 7 — 25% care conține mai ales amine primare, avînd diverse lungimi de catenă și un punct de fierbere de > 100°C.

07—2—074

FOLOSIREA GLUTARALDEHIDEI IN INDUSTRIA PETROLIFERĂ Glutaraldehida are un efect bactericid asupra microorganismului desulfibrisdesulfuricans, care reduce sulfații în sulfuri. De aceea s-a recomandat folosirea glutaraldehidei ca adaos în concentrații de $5 \cdot 10^{-4}$% la ape introduse sub presiune în foraje vechi, în scopul aducerii țițeiului la suprafață. Coroziunea și astuparea conductelor din cauza sulfurilor formate din conținutul natural de sulfat al apelor sînt astfel complet eliminate. Folosind alți compuși bactericizi sînt necesare cantități de 100 de ori mai mari, pentru obținerea aceluiași efect.

07—2—075

SINTEZA INDUSTRIALĂ A AMINOACIZILOR A fost construită o stație pilot productiv, de o capacitate de aproximativ 100 kg aminoacizi pe zi, după următorul procedeu: o aldehidă reacționează cu bicarbonat de amoniu și cianură de sodiu rezultînd o hidantoină, care prin hidroliză cu hidroxid de sodiu se transformă în sarea de sodiu a amino acidului respectiv. Acidul liber se obține din sarea de sodiu prin tratare cu un schimbător de ioni (Dowex 50). Reacțiile au loc după schema:



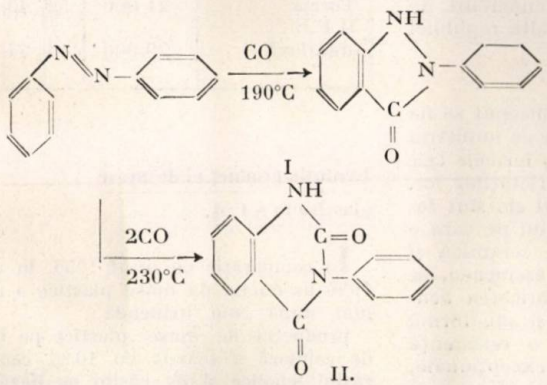
Pe această cale se obţin aminoacizi de mare puritate. Instalaţia va servi la fabricarea unui număr de 18 aminoacizi.

07—2—076

ACETILENĂ PURĂ La oxidarea parţială a metanului se obţine un amestec de gaze cu un conţinut de 6 — 8 % acetilenă, 4 — 6 % bioxid de carbon, 25 % oxid de carbon şi 50 % hidrogen. S-a elaborat un nou procedeu continuu pentru separarea acetilenei din acest amestec, cu ajutorul cărbunelui activat şi s-a construit o staţie pilot. Cărbunele activat a fost introdus într-o coloană care este împărţită în patru compartimente şi umplută cu cărbune activat. Compartimentul de sus constă dintr-un schimbător de căldură tubular, răcit cu apă. Al doilea compartiment serveşte pentru adsorbţie, al treilea pentru rectificare şi compartimentul inferior funcţionează din nou ca schimbător de căldură tubular cu Dowtherm. Cărbunele activ alunecă prin greutatea proprie cu o anumită viteză spre partea inferioară şi apoi se ridică din nou cu ajutorul unui transportor pneumatic în partea superioară a coloanei. În partea de jos a coloanei iese acetilena de o puritate de 99,1 %, iar din partea superioară iese un amestec de gaze care poate fi folosit ca gaz de sinteză.

05—2—077

REACŢIA AZOBENZENULUI CU OXID DE CARBON Azobenzenul reacţionează cu oxidul de carbon la 190°C şi 150 at, în prezenţa dicobaltoctacarbonilului, prin formarea 2-fenilindiazolinei (I.). Prin ridicarea temperaturii la 230°C, se formează 3-fenil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-chinazolină I. :



07—2—078

UTILIZAREA AMESTECURILOR DE ACETILENĂ ŞI ETILENĂ La piroliza etanului la 1 100... ...1 600°C se formează un amestec care conţine acetilenă şi etilenă, în proporţie de circa 1 : 1. Pentru valorificarea acestui amestec se propun următoarele metode de lucru : *a*) amestecul se pune în contact, în faza apoasă, cu clor, prin care etilena se transformă în etilenclorhidrină şi rezultă un gaz bogat în acetilenă ; *b*) amestecul trece împreună cu vaporii de acid acetic peste un catalizator de acetat de zinc, la 175...225°C, avînd un timp de contact de 5 — 60 secunde. Se formează acetat de vinil şi un gaz bogat în etilenă ; *c*) amestecul de gaze reacţionează cu acid clorhidric la 140...200°C, folosind drept catalizator cărbune impregnat cu $ZnCl_2$. Etilena se transformă în clorură de etil, iar acetilena rămîne neschimbată: *d*) procedeul lucrează în circuit, gazele trec alternativ prin zone care absorb acetilenă şi apoi etilenă ; *e*) amestecul de etilenă se transformă în diclorură de etilenă şi într-un gaz bogat în acetilenă, prin clorurare într-un solvent de hidrocarbură lichidă, în prezenţa clorurii ferice ; *f*) amestecul se clorurează la 50... ...200°C în fază lichidă în prezenţa unui catalizator de tip Deacon, rezultînd trans-dicloretilenă şi un gaz bogat în etilenă ; *g*) amestecul trece printr-o suspensie de KOH într-o soluţie inertă organică, la 70...100°C, avînd loc absorbţia selectivă a acetilenei. La încălzirea suspensiei la 110...150°C are loc desorbţia acetilenei. În caz alternativ, suspensia se tratează cu un alcool, aldehidă sau cetonă. Se obţin derivaţii acetilenei, ca de exemplu 2-metilbut-3-in -2 — ol din acetonă.

07—2—079

Probleme diverse

LICHIDE PENTRU TRANSMITEREA CĂLDURII Lichidul cel mai cunoscut, folosit la transmiterea căldurii la temperaturi înalte este Dowtherm-ul, care constă dintr-un amestec eutectic de oxid de difenil şi difenil. Pe lîngă calităţile sale excelente, Dowtherm-ul are dezavantajul că are un punct de topire destul de înalt (12,3°C), se rezinifică repede la temperaturi de peste 350°C şi că se difundă uşor prin etanşări.

S-a constatat recent că mai mulţi compuşi din seria diarilmetanelor, ca de exemplu, ditolilmetan, dixililmetan şi dicumilmetan sînt adecvaţi ca medii de transmitere a căldurii la temperaturi ridicate. Aceştia pot fi obţinuţi cu randamente de 70—80 % prin condensarea hidrocarburilor respective (toluen, xilen, etc) cu formaldehidă. Se formează cu preferinţă compuşi para-para. Fabricarea ditolilmetanului a fost începută în uzina chimică Kuzkov în U.R.S.S. în anul 1953. S-au obţinut rezultate bune pe scară semiindustrială la 280 ... 300°C.

Presiunea de vapori a unor compuşi diarilmetanici, precum şi datele fizice în comparaţie cu Dowtherm sînt date în tabela de mai jos :

Constante fizice	Ditolilmetan	Dixililmetan	Dicumilmetan	Dowtherm
Greutatea specifică d_4^{20}, g/ml	0,9826	0,9878	0,450	1,060
P.f. 760 mm Hg, în °C	293	325	336	258
P.t. în °C	—30...-36	−40...−44	−22...−24	+ 12,3
Punctul de inflamare	142	151	160	102
Viscozitatea la 20°C în cp.	4,77	29,2	8,77	4,35

Presiunea de vapori a ditolilmetanului, în col Hg absolut la 100°C şi 130°C este 0,631 respectiv 2,82 faţă de 4,5 respectiv 19, cît are Dowtherm.

07—6—15

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Ştiri din ţara noastră

O nouă uzină de fibre sintetice.

În regiunea Bacău a început construcţia unei mari uzini de fibre sintetice poliamidice. Această nouă uzină, prima de acest fel în ţara noastră şi cea mai mare din sudestul Europei va folosi materii prime livrate de industria petrochimică şi de cea de azot. Fibrele sintetice relon ce se vor obţine, prin calitatea lor superioară fibrelor naturale, vor completa actualul sortiment de ţesături, atît pentru îmbrăcăminte, cît şi în scopuri industriale.

*

Noi instalaţii puse în funcţiune

La începutul trimestrului II al acestui an, au intrat în funcţiune numeroase noi instalaţii dintre care unele măresc capacitatea de producţie pentru actualele produse, iar altele — prin producţia lor — lărgesc actualul sortiment al produselor chimice. Astfel, la uzina de acid sulfuric de la Copşa Mică, a intrat în funcţiune cu concursul unor tehnicieni din R.D.G., cea de a doua linie tehnologică, aşa încît cea mai modernă uzină de acid sulfuric din ţara noastră a început să funcţioneze cu întreaga capacitate.

Pe baza utilajelor primite din U.R.S.S. la Rafinăria nr. 10 Borzeşti a fost pusă în funcţiune o instalaţie de cracare termică, care va permite valorificarea păcurii la benzină auto, precum şi la hidrocarburi inferioare ce constituie baza de materii prime pentru industria petrochimică.

La Timişoara a fost pusă în funcţiune o nouă instalaţie pentru obţinerea detergenţilor sintetici, iar la Bucureşti a fost montată o instalaţie pentru deshidratarea uleiului de ricin necesar industriei de lacuri şi vopsele.

*

Ştiri din R. P. Polonă

În cursul acestui an va fi dat în exploatare la Sverka, lîngă Varşovia, reactorul atomic livrat de către Uniunea Sovietică.

*

Noi instalaţii de antibiotice în R. P. Polonă

În R.P. Polonă se vor construi, cu ajutorul U.R.S.S. 3 noi instalaţii pentru fabricarea streptomicinei. Două din aceste instalaţii vor fi amplasate la Tarchomin, lîngă Varşovia iar cea de a treia la Cracovia.

*

Ştiri din U. R. S. S.

Producţia industrială a Uniunii Sovietice a crescut în anul 1956 cu 11% faţă de anul 1955, iar pentru anul 1957 se întrevede o nouă creştere de 7,1%, pe ansamblul industriei; indicele de creştere al industriei grele va fi de 7,8% iar cel al industriei producătoare de bunuri de larg consum va fi de 5,9%.

În anul 1957 Uniunea Sovietică va dipsune de:

— 446,2 milioane tone cărbuni, faţă de 429 milioane tone în 1956;

— 97 milioane tone petrol, faţă de 83,8 milioane tone în 1956;

— 38,1 milioane tone fontă, faţă de 35,8 milioane tone în 1956;

— 51,5 milioane tone oţel, faţă de 48,8 milioane tone în 1956;

— 211,2 miliarde kWh faţă de 192 miliarde în 1956.

Din aceste cifre rezultă că în anul 1957 Uniunea Sovietică va produce pe cap de locuitor mai mult cărbune decît Franţa, tot atîta energie electrică şi aproape tot atît oţel.

Tot în anul 1957 va intra în funcţiune hidrocentrala de la Kuibişev a cărei putere de 2 100 000 kWh va asigura noi condiţii de dezvoltare a industriei şi agriculturii.

*

În U.R.S.S. s-au descoperit recent importante zăcăminte de minereuri de uraniu în Kazahstan şi în alte republici ale Asiei centrale.

*

Răşinile epoxidice au început să fie din ce în ce mai larg folosite de industria electrotehnică sovietică sub formele cele mai diferite, datorită proprietăţilor lor. Astfel, sub formă de cleiuri ele sînt folosite datorită bunei adeziuni pe care o manifestă faţă de metale, ceramică şi diferite mase plastice. De asemenea, ele sînt folosite ca liant la fabricarea benzilor de micanită precum şi sub formă de lacuri şi emailuri cu o rezistenţă mecanică şi o aderenţă excepţională, cu calităţi dielectrice bune, precum şi cu o mare pasivitate faţă de acţiunea reactivilor chimici.

În industria sovietică de maşini electrice şi de transformatori precum şi în radiotehnică, răşinile epoxidice sînt folosite ca agenţi de impregnare şi ca izolatori la aparatele ce funcţionează la tensiuni înalte.

Piesele izolatoare confecţionate din mase de umplutură cu răşini epoxidice au rezistenţe termice şi mecanice foarte bune şi prezintă avantajul că se obţin prin turnare în forme metalice siliconizate şi nu necesită presiuni pentru formarea lor. În urma îmbătrînirii termice, aceste răşini nu îşi schimbă caracteristicile electroizolante.

*

Materii prime pentru acidul sulfuric

Consumul de sulf elementar în fabricaţia acidului sulfuric este într-o continuă scădere, el fiind înlocuit de pirite, de gips, de sulfuri de metale neferoase, precum şi de gaze de cocserie.

În tabela de mai jos se indică producţia de acid sulfuric din anul 1955, în cîteva ţări şi repartiţia procentuală a acesteia pe principalele materii prime folosite.

Tara	Producţia t	% din S elementar	% din pirite	% din alte materii prime
Danemarca	69 000	2	87	11
Finlanda	150 000	33	50	17
Norvegia	100 000	26	56	18
Suedia	305 000	22	73	15
Spania	351 000	16	77	7
Portugalia	110 000	17	83	—
Grecia	57 000	18	75	7
Italia	837 000	13	76	11
Belgia	400 000	17	48	35
Olanda	225 000	1	91	8
R.F.G.	938 000	10	75	15
Anglia	1 077 000	36	20	44
Franţa	678 000	29	58	13
Austria	130 000	19	22	59
Elveţia	79 000	66	34	—
Irlanda	39 000	—	100	—
Turcia	21 000	52	43	5
R.P.F. Jugoslavă	29 000	16	74	10

*

Evoluţia producţiei de mase plastice în S.U.A.

În comparaţie cu anul 1955, în anul 1956 producţia de mase plastice a evoluat după cum urmează:

producţia de mase plastice pe bază de celuloză a scăzut cu 10%, cea de răşini fenolice şi de răşini pe bază de melamină s-a menţinut neschimbată, producţia de răşini pe bază de stiren a marcat o creştere de 4%, iar cea de răşini vinilice o creştere de 10%.

Tipurile de mase plastice a căror producţie a marcat cel mai mare indice de creştere au fost polietilena şi răşinile poliesterice în care anul 1956 a reprezentat un spor de producţie de 30% faţă de anul 1955.

*

Ştiri din Republica Cehoslovacă

Anul acesta a început fabricaţia pe scară industrială a Teflonului în Cehoslovacia. El este obţinut la fabrica de mase plastice „Favorit" şi este folosit datorită calităţilor sale ca material electroizolant în industria cablurilor, precum şi în industria chimică ca material de căptuşire sau pentru confecţionarea de utilaje. Aceasta se datoreşte atît rezistenţelor deosebite pe care le prezintă faţă de agenţii cei mai corosivi, cît şi limitele largi de temperatură (−75° ... + 160°C)

în care poate fi utilizat fără să-și piardă aceste proprietăți.

*

Republica Cehoslovacă a livrat Argentinei o instalație pentru spălarea cărbunilor, destinată regiunii miniere Rio Furbio.

*

Producția mondială de petrol

În anul 1956, producția mondială de petrol a crescut cu 8,6 %, trecînd de la 770 077 000 t în anul 1955, la 836 381 000 t.

Exprimate în mii tone, ea a evoluat în unele țări după cum urmează :

Țara	1955	1956
Venezuela	112 379	128 000
Mexic	12 599	13 200
Columbia	5 768	6 300
Argentina	4 469	4 500
Trinidat	3 564	4 000
Peru	2 304	2 300
Chile	332	500
Ecuator	465	480
Kuweit	54 756	56 000
Arabia saudită	47 535	48 500
Iran	16 205	26 500
Irak	33 648	31 000
Quatar	5 438	5 800
Egipt	1 823	1 800
Bahrein	1 499	1 500
S.U.A.	334 931	352 000
Canada	17 426	23 000
R.F.G.	3 147	3 566
Austria	3 666	3 400
Franța	875	1 200
Olanda	1 022	1 100
Italia	205	550
R.P. Ungară	1 600	1 300
R. P. Chineză	966	1 200
Indonezia	11 790	12 000
Borneo	5 308	5 800

*

Știri din R. P. Bulgaria

Industria chimică din R.P. Bulgaria a marcat o importantă creștere de producție în anul 1956.

Astfel, producția de acid sulfuric a crescut cu 48 %, atingînd 28 600 t, cea de îngrășăminte azotoase a crescut cu 10 % atingînd 105 400 t, cea de hidroxid de sodiu cu peste 350 %, atingînd 11 800 t, iar producția de sodă calcinată a crescut cu 16 %, atingînd 86 000 t. De asemenea, producția de săpun a crescut cu 67 % atingînd 16 725 t.

*

În R.P. Bulgaria s-a început la Uzina de aparataj electric din Ruse, fabricația unei noi mase plastice izolante, Poropasul, care este neinflamabilă, nu putrezește și este un foarte bun izolant termic și acustic. Datorită acestor proprietăți, industria bulgară îl va folosi ca izolator în construcția de vagoane, nave, instalații frigorifere și ca înlocuitor de plută în toate locurile în care aceasta a fost folosită pînă acum.

*

Potrivit unui acord recent încheiat între Uniunea Sovietică și R. P. Bulgaria, Uniunea Sovietică va livra proiecte și utilaje pentru construirea următoarelor uzini în Bulgaria :

— o uzină de îngrășăminte azotoase ;
— o uzină de înnobilarea cărbunelui ;
— o uzină pentru prepararea plumbului și a zincului ;
— o uzină cocsochimică.

*

Costul ambalajelor

În străinătate din prețul de vînzare al produselor următorul procentaj reprezintă cheltuielile totale legat de ambalarea lor :

Produse farmaceutice	35 %
Lacuri, vopsele	13 %
Cerneluri	13 %
Produse cosmetice și săpunuri	36 %

*

Perspectivele industriei chimice în Canada

Creșterea valorică a producției industriei chimice în perioada 1955 — 1957 este apreciată la 3,5 ori, iar consumul de produse chimice pentru anul 1957 pe cap de locuitor se apreciază că va atinge 140 $ față de 135 $ cît este în S.U.A. astăzi. Pe sortimente, exprimat în milioane $, previziunile de perspectivă în raport cu situația din 1955 sînt următoarele :

Produse	1955		1975	
	Valoric	% din totalul producției industriei chimice	Valoric	% din totalul producției industriale chimice
Produse chimice de bază	200	19,5	600	17,6
Îngrășăminte	40	3,9	100	2,9
Agenți de spălare	100	9,8	325	9,6
Lacuri și vopsele	120	11,7	250	7,4
Mase plastice	80	7,8	410	12,1
Gaze tehnice	20	2,0	70	2,0
Produse cocsochimice	15	1,5	70	2,0
Medicamente	110	10,7	350	10,5
Produse cosmetice	40	3,9	125	3,7
Alte produse chimice	300	29,2	1 100	32,4
	1 025	100	3 100	100

Din această tabelă se observă și ponderea procentuală valorică pe care o ocupă principalele produse chimice. Astfel producția de mase plastice ocupă valoric numai 7,8 % din totalul producției chimice, iar cea de îngrășăminte chimice care trebuie să constituie o producție de masă într-o țară industrială, ocupă numai 3,9 % din total.

Previziunile de perspectivă par să amelioreze în parte această situație, produsele care vor cunoaște un indice de creștere mai mare decît cel mediu fiind cele destinate agriculturii precum și industriei polimerilor înalți.

*

Durata medie de funcționare a unor uzine

Pe baza unor calcule statistice efectuate în străinătate, durata medie a unei uzine este următoarea :

Tipul de uzină	Ani
Uzine producătoare de acizi	15
Uzine sodice	22
Uzine de coloranți organici de sinteză	20
Uzine de azot	15
Uzine de carbid	15
Uzine de electrozi	15
Uzine cocsochimice	21
Uzine clorosodice și alte uzine electrochimice	17
Fabrici de oxigen	20
Uzine farmaceutice	20
Fabrici de celuloză	17
Rafinării de petrol	25

*

Timpul de amortizare a uzinelor

În tabela de mai jos se indică în ani timpul de amortizare al diferitelor feluri de uzine :

Fabrici pentru produse chimice	2—5
Rafinării de petrol și uzine petrochimice	2—4
Fabrici de celuloză și hîrtie	2—4
Uzine metalurgice	3—6
Fabrici de medicamente	2—3
Fabrici de lacuri și vopsele	2—3
Fabrici de produse farmaceutice	2—5

*

Perspectivele industriei chimice în R. D. Germană

Republica democrată Germană este astăzi una din cele mai mari producătoare din lume de îngrășăminte azotoase, mase plastice, fibre sintetice și cauciuc sintetic. În primul cincinal (1950—1955) indicele de creștere al întregii industrii a fost de 84 %, ceea ce

reprezintă un indice mediu anual de 13%, iar pentru al doilea plan cincinal (1955—1960) indicele de creştere prevăzut este de 55%.

În tabela de mai jos se indică în tonaje şi procente producţia prevăzută pentru anul 1960 în raport cu cea din 1955 pentru principalele produse chimice şi pentru alte produse ale industriei grele :

Produsul	Producţia 1955	Plan 1960	Creştere %
Acid sulfuric în mii tone SO_3	483	725	50
Hidroxid de sodiu în mii t	257	350	37
Carbonat de sodiu în mii t	459	730	59
Carbură de calciu în mii t	813	1 000	23
Îngrăşăminte azotoase în mii t N_2	293	335	14
Îngrăşăminte fosfatice în mii t P_2O_5	85	200	150
Îngrăşăminte potasice în mii t K_2O	1 552	2 200	40
Cauciuc sintetic în mii t	70	100	41
Fibre celulozice în mii t	106	118	11
Ciment, milioane t	2,9	5,2	75
Fibre, sintetice t	348	15 660	350
Aluminiu, mii t	26	65	150
Cărbuni bruni bruţi milioane t	200	260	30
Oţel, mii t	2 500	3 500	40

Investiţiile ce se vor acorda în noul plan cincinal ating 54,6 miliarde mărci ceea ce reprezintă cu 93% mai mult decît în primul cincinal. Din sumele afectate investiţiilor, 51,8% sînt destinate industriei, iar industria chimică va investi o cincime din aceste fonduri, adică aproximativ 5 miliarde mărci. Pe ramuri, industria chimică din R.D.G. se va dezvolta în cel de al doilea plan cincinal după cum urmează :

— Industria cocsochimică va dispune, începînd din 1959 de o nouă uzină care în capacitate finală, în anul 1963, va produce 2,5 milioane t cocs şi 500 000 t gudroane anual, iar cocseria de la Lauchhammieva funcţiona începînd din acest an cu 24 cuptoare ajungînd la o capacitate de producţie de 1 milion tone cocs anual.

Industria chimică de bază îşi va mări capacitatea de producţie în medie cu 50%. Se va construi o uzină de sodă complet automatizată, care va prelucra bioxidul de carbon rezidual de la Leuna, iar cele două fabrici de sodă de la Bernburg şi Stassfurt îşi vor mări capacitatea. Producţie de carbid va ajunge la 1 000 00 t/an prin modernizarea actualelor instalaţii de la Schkoppau şi Piesteritz precum şi prin construirea de noi unităţi.

În cursul anului 1956 a început la Wolfen construirea unei uzine de acid sulfuric pe bază de anhidrit cu o capacitate de producţie de 140 000 t/an, iar la Cosswig se construieşte o a doua uzină pornind de la aceleeaşi materii prime, cu o capacitate de producţie de 180 000 t/an.

În ceea ce priveşte producţia de amoniac, din cele 370 000 t N_2 produse de către R.D.G. în anul 1956, 345 000 t N_2 au fost produse de uzinele Leuna, iar celelalte 25 000 t de uzinele de la Piesteritz. Din amoniacul produs la Leuna, jumătate este destinat fabricării sulfatului de amoniu, folosind acidul sulfuric obţinut din anhidrit, alte 10 000 t N_2 sînt folosite pentru fabricarea fibrelor sintetice de tip perlon, iar restul sînt prelucrate mai departe la acid azotic şi îngrăşăminte azotoase în uzinele Wolfen şi Bitterfeld.

În ceea ce priveşte îngrăşămintele fosfatice, la Piesteritz se construieşte un al doilea cuptor pentru fosfor care va avea o capacitate de producţie dublă faţă de cea a celui dintîi, iar la Schkoppau se construiesc noi instalaţii de îngrăşăminte complexe. Producţia de îngrăşăminte potasice va spori considerabil în acest cincinal, ajungîndu-se la 2,2 milioane t K_2O în 1960. În vederea reducerii preţului de cost al clorurii de potasiu extrase, se vor face investiţii importante pentru mecanizarea şi automatizarea instalaţiilor. Se va mări de asemenea producţia de sulfat de potasiu şi de săruri de potasiu şi magneziu. De asemenea se va produce un nou îngrăşămînt cu cel puţin 40% K_2O şi 15% $MgSO_4$.

Producţia de cauciuc sintetic este asigurată de uzinele Sekkopau care în acest cincinal, în afară de mărirea capacităţii cu 41%, vor înlocui treptat actuala bază de materii prime indigene (carbid acetilenă) cu gaze de cracare din petrol, deşi acesta este importat, din motive economice.

Producţia de mase plastice se va mări de asemenea în cursul acestui cincinal pe toate sortimentele, producţia de policlorură de vinil urmărind să atingă în anul 1960 cel puţin 72 000 t. De asemenea se va mări producţia de polietilenă, poliuretani, siliconi, polifluoretilene, polimetacrilaţi şi răşini epoxidice, acestea din urmă urmînd să treacă de la faza semiindustrială experimentală la cea industrială.

Se va extinde fabricarea plăcilor din răşini sintetice armate cu fibre de sticlă; aceste plăci ieftine, rezistente la intemperii şi neimflamabile vor înlocui lemnul şi tabla în construcţii.

Producţia de fibre sintetice va fi de asemenea dezvoltată în cursul acestui cincinal. Astfel, în 1960 producţia de caprolactam va spori cu 115% faţă de 1955, în paralel cu introducerea de noi tipuri de fibre sintetice ca Prelan, Wolcrylon, Lanon etc.

Evoluţia industriei de medicamente

Pe plan mondial, producţia de medicamente a crescut în comparaţie cu situaţia antebelică de circa 6 ori. Această creştere se datoreşte atît unei creşteri a consumului de medicamente existente înainte de război, cît şi introducerii de medicamente noi, printre care : antibioticele, vitamina B_{12}, cortizonul etc., care au început să ocupe o pondere din ce în ce mai mare.

Evoluţia producţiei de medicamente în perioada 1953 — 1955 exprimată valoric în milioane mărci, se prezintă — pe continente, după cum urmează :

	1953	1954	1955
Europa	5 200	5 800	6 400
America de Nord	6 320	7 070	7 700
America de Sud	650	750	800
Asia	1 050	1 060	1 100
Africa	70	75	80
Australia . . .	170	150	150
Total .	13 420	14 095	16 230

Repartizată pe ţări, producţia de medicamente, exprimată în milioane mărci, a evoluat în perioada 1953—1954, după cum urmează :

Ţara	1953	1954
Grecia	18	15
Finlanda	42	43
Austria	40	44
Israel	35	50
Danemarca . .	73	61
Suedia	73	80
Olanda	131	133
Belgia	100	140
Canada	350	410
Elveţia	220	380
Italia	540	700
Japonia	885	886
R.F.G.	992	1 090
Anglia	1 060	1 530
S.U.A..	6 340	6 560

Din producţia de medicamente din fiecare ţară, următorul procentaj reprezintă cota valorică de medicamente ce se exportă :

Elveţia	85 %
Danemarca . .	75%
Olanda	45%
Spania	45%
Belgia	29%
Anglia	27%
Franţa.	25%
R.F.G.	24%
S.U.A.	24%
Italia	11%
Austria	6%
Canada	3%

În ceea ce priveşte importul de medicamente, situaţia în cîteva ţări europene este următoarea :

În Anglia importul de medicamente reprezintă 17,4% din totalul importurilor, în Belgia 13%, în Italia 12,8%, iar în R.F.G. 8%.

ŞEDINŢA SECŢIEI DE SPECIALITATE CHIMIE A CONSILIULUI CENTRAL A. S. I. T.

Şedinţa Secţiei de specialitate Chimie în cadrul lucrărilor celui de al doilea Congres al Asociaţiei, a avut loc în ziua de 30 mai 1957 în localul Departamentului Industriei Alimentare.

Pentru conducerea dezbaterilor, participanţii—delegaţi şi invitaţi din partea Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, a institutelor de cercetări şi de proiectări, cadre din învăţămîntul de specialitate, ingineri şi tehnicieni dintr-un mare număr de întreprinderi chimice de pe tot întinsul ţării — au ales un prezidiu condus de acad. prof. *C. D. Nenițescu* şi alcătuit din : *ing. D. Cănilă*, Secretar General al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, prof. *E. Bratu*, prof. *Cr. Simionescu*, conf. *I. Drimuş*, conf. dr. *E. Kimmel*, prof. *C. Macarovici*, *I. Stanciu* şi maistrul *I. Albu* de la Combinatul Chimic nr. 2.

Raportul secţiei, prezentat de conf. *I. Drimuş*, a scos în evidenţă că în perioada scursă de la primul Congres A.S.I.T. Secţia de Chimie şi-a înscris în fruntea preocupărilor rezolvarea problemelor principale ale industriei chimice din ţara noastră şi şi-a coordonat strîns activitatea cu linia de dezvoltare a producţiei. Pentru sprijinirea industriei sub toate aspectele — procese tehnologice sau instalaţii, cercetare, organizare, pregătirea cadrelor etc,—secţia a organizat dezbaterea largă a problemelor vitale ale industriei noastre chimice în cadrul a numeroase consfătuiri, comunicări, sesiuni de referate etc,, atît pe plan republican, cît şi pe plan regional, prin secţiile de chimie ale filialelor A.S.I.T.

Pentru a putea desfăşura o activitate tehnico-ştiinţifică susţinută şi coordonată, secţia a fost organizată pe comisii de specialitate restrînse, cărora le-a revenit sarcina rezolvării problemelor în domeniul respectiv.

O comisie cu o activitate deosebit de rodnică a fost aceea pentru îngrăşăminte chimice (responsabil ing. *S. Benari*). Această comisie a organizat consfătuiri anuale în probleme ca : importanţa fabricării termofosfaţilor, probleme actuale în industria îngrăşămintelor fosfatice de azot, fabricarea, aplicarea şi controlul îngrăşămintelor chimice etc., care au fost foarte apreciate de tehnicieni.

În domeniul clorosodicelor se relevă consfătuirea industriei clorului ţinută în aprilie 1957, care a analizat situaţia existentă în secţiile de electroliză ale Combinatului Chimic nr. 2 şi Uzina Chimică Turda şi a stabilit un plan concret de măsuri tehnico-organizatorice, a căror aplicare va duce la mărirea productivităţii muncii şi îmbunătăţirea condiţiilor de muncă în aceste secţii.

Consfătuirile organizate în problemele industriei acidului sulfuric au dezbătut critic comparativ indicii tehnico-organizatorici realizaţi la fabricile din ţară şi au analizat probleme concrete ale producţiei.

Secţia de Chimie a adus o contribuţie valoroasă şi în domeniul metalurgiei neferoase, organizînd consfătuiri ca, „Îmbunătăţirea proceselor tehnologice în metalurgia plumbului“„ Purificarea gazelor în industria metalurgiei neferoase etc,. care au dus la concluzii practice importante în legătură cu desfăşurarea proceselor de muncă în această ramură de activitate.

Industria organică a fost de asemenea înscrisă în planul de activitate al Secţiei de Chimie. Astfel, o contribuţie importantă la dezvoltarea sectorului detergenţilor a fost adusă de dezbaterile şi concluziile consfătuirii „Materiile grase în R.P.R.“ care a fixat linia pentru lărgirea bazei de materii prime necesare industriei de detergenţi sintetici.

De asemenea, în cadrul consfătuirii „Bunuri de larg consum la secţia de mase plastice“, ţinută în anul 1953. Secţia Chimie a căutat să elaboreze liniile principale de dezvoltare a cercetării şi producţiei de mase plastice în R.P.R.. Trebuie însă relevat că acest început promiţător nu a fost continuat, neglijîndu-se atragerea specialiştilor noştri în mase plastice, în jurul obiectivelor Asociaţiei.

În aceeaşi consfătuire au fost discutate şi alte probleme ca de pildă, producerea fibrelor sintetice. În cadrul unei alte consfătuiri privind bunurile de larg consum, organizată de Filiala A.S.I.T. Bucureşti au fost dezbătute amplu şi cu o deosebită competenţă problemele industriei de coloranţi.

Secţia de Chimie a acordat multă atenţie şi industriei medicamentelor, deşi activitatea în acest sector a început abia după anul 1954. Trebuie semnalate şedinţele de referate organizate de cercul A.S.I.T. de la I.C.C.F. care au permis unui cerc larg de tehnicieni să ia cunoştinţă de realizările Institutului; şedinţele de referate organizate de cercurile A.S.I.T. de la întreprinderile I.C.F. 3 Cluj şi I.C.F. 9 Bucureşti. În cursul anului 1955 au fost prezentate şi două lucrări privind introducerea tehnicii noi în sectorul de medicamente.

După cum s-a subliniat şi la începutul referatului, preocupările Secţiei de Chimie a Consiliului Central A.S.I.T. nu s-au limitat însă la problemele imediate ale producţiei.

O atenţie deosebită a fost acordată problemelor de cercetare prin stabilirea unei legături strînse între cercetători şi asociaţie.

În prezent, o serie de studii rezolvate în institutele de cercetări sînt dezbătute în cadrul secţiei, cu participarea celor mai buni specialişti. Ca exemplu, se poate cita — consfătuirea „Valorificarea chimică a serpentinelor“ susţinută exclusiv de cercetorii de la ICECHIM şi ICEPROM — şi lucrarea „Dezagregarea fosfaţilor bruţi cu acid azotic pentru obţinerea unui îngrăşămînt complex pe bază de fosfaţi, azot şi microîngrăşăminte“.

De asemenea, nu trebuie trecută cu vederea activitatea desfăşurată de secţie pentru pregătirea cadrelor de ingineri şi tehnicieni chimişti, prin conferinţe, cercuri de perfecţionare, cursuri, prelegeri etc. Un exemplu care ilustrează această activitate este succesul dobîndit de cursurile de specializare organizate de Secţia de Chimie a Filialei A.S.I.T. Bucureşti, în problemele : aparate de măsură şi control, polarografie, cromatografie etc. Problema bunei pregătiri şi utilizări a cadrelor chimice superioare a fost pe larg dezbătută într-o consfătuire cu această temă, organizată de curînd de către Filiala A.S.I.T. Iaşi.

Un loc important l-a ocupat în referat analiza Revistei de Chimie. Se constată că în perioada dintre cele două congrese, calitatea revistei s-a îmbunătăţit simţitor. Revista de Chimie a pus la îndemîna inginerilor şi tehnicienilor material informativ şi documentar necesar pentru a lega cît mai strîns ştiinţa de practică în fabrici şi uzine, pentru a contribui la rezolvarea celor mai importante probleme ale producţiei.

În ultimul timp, Revista de Chimie a devenit din ce în ce mai apreciată şi peste hotare. Dovada acestui fapt o constituie cererile tot mai numeroase pentru trimiterea ei în diferite ţări, cum şi numărul mereu sporit de referiri la Revista de Chimie, întîlnit în presa de specialitate din întreaga lume.

Dat fiind că revista a devenit încă de pe acum neîncăpătoare pentru domeniile pe care trebuie să le trateze, referatul a propus înfiinţarea în mod treptat a unui număr de 4 reviste de specialitate.

Alături de toate aceste realizări, raportul a scos în evidenţă şi o serie de lipsuri, care au împiedicat ca activitatea secţiei să dea în toate cazurile roadele urmărite. Printre cele mai importante lipsuri trebuie menţionat faptul că secţia nu a cuprins în rîndurile ei întreaga masă a chimiştilor din ţara noastră. De asemenea, legătura dintre colectivul secţiei Consiliului Central şi secţiile de specialitate din filialele şi cercurile A.S.I.T. din întreprinderile chimice a fost — în general — sporadică şi neorganizată. Secţia de Chimie nu a avut un plan de activitate de perspectivă care să traseze liniile directoare pentru activitatea filialelor şi a neglijat unele sectoare rămase în urmă sau create mai recent, neacordîndu-le sprijinul tehnico-ştiinţific de care ar fi avut nevoie.

Raportul de activitate al secţiei a fost completat de marele număr de participanţi la discuţii din cadrul celor prezenţi. Problemele ridicate s-au caracterizat prin nivelul lor ridicat şi prin interesul imediat pe care rezolvarea lor îl prezintă

pentru diversele aspecte ale dezvoltării industriei chimice, din țara noastră.

O problemă amplu dezbătută a fost aceea a legiferării profesiei de chimist. Sînt de relevat în această direcție contribuțiile aduse de prof. *C. Macarovici* de la Filiala A.S.I.T. Cluj și *I. Banciu* din partea Centrului de Documentare al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei. Vorbitorii au subliniat în esență necesitatea unei bune pregătiri profesionale a chimiștilor, cum și a justei folosiri a cadrelor în acest domeniu de activitate.

Problemele tehnico-economice ale sectorului au fost prezentate de ing. *Ana Apostolide* de la IPROCHIM. Relevînd cele cîteva începuturi modeste — studii economice, referate la ultimele consfătuiri — vorbitoarea a arătat că activitatea din viitor a Secției de Chimie va trebui intensificată simțitor, pentru a da o soluție corespunzătoare unor probleme importante cum sînt : organizarea științifică a producției, rentabilitatea proceselor de lucru etc.

Un interes deosebit a fost arătat viitoarei organizări a Revistei de Chimie — problemă la care au contribuit aproape toți participanții la discuții. Tov. *C. Tache*, șeful sectorului de presă din cadrul Centrului de Documentare, analizînd activitatea Revistei de Chimie, a arătat că, deși în general nivelul ei s-a îmbunătățit, tendința de a se da pr. ponderență articolelor cu înalt nivel teoretic a dus la o oarecare desprindere a conținutului revistei de interesul practic al inginerilor și tehnicienilor din industrie. Propunerea de a se scoate un număr mai mare de reviste, axate pe specialități, nu a fost considerată oportună, cel puțin pentru perioada actuală. În numele Comitetului de redacție al revistei au luat cuvîntul ing. dr. *I. Moldovan*, redactor responsabil al revistei și ing. *St. Lupan*, redactor responsabil adjunct care au subliniat necesitatea menținerii unui nivel ridicat al materialelor publicate, corespunzător prestigiului cîștigat de revistă în țară și peste hotare, și au semnalat că pentru cuprinderea problemelor din ce în ce mai ample, revista va avea nevoie de un număr sporit de pagini.

Luînd cuvîntul din partea Comitetului Central al Sindicatului Petrol, Chimie și Gaz Metan, tov. *I. Stanciu* a subliniat rolul important ce revine inginerilor și tehnicienilor din întreprinderile chimice în organizarea proceselor de producție și necesitatea unei colaborări cît mai strînse a lor cu organele sindicale.

Mai mulți vorbitori, printre care dr. *Alex. Isopescu* de la ICEPROM și prof. *Al. Lupu* de la Institutul Politehnic București, au ridicat problema unei mai bune organizări a activității tehnico-științifice în metalurgia neferoasă, propunînd Secției de Chimie a Consiliului Central A.S.I.T. să se ocupe de organizarea rațională a acestui sector de activitate.

Printre alte probleme ridicate la discuții se numără și propunerea creării unei comisii de radiochimie, îmbunătățirea activității în problemele de protecția muncii în industria chimică, organizarea de vizite cu caracter de schimb de experiență în U.R.S.S. și țările de democrație populară, stimularea activității depuse în cadrul Asociației prin excursii, ș.a.

Ing. *D. Cănilă*, Secretar General al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei a făcut o serie de precizări interesante în legătură cu problemele dezbătute. Vorbitorul a apreciat că activitatea A.S.I.T. și-a găsit linia justă de manifestare, iar rezultatele dobîndite pînă în prezent sînt rodnice și apreciabile, dar secției îi revine ca sarcină sporirea continuă a acestei activități prin atragerea tuturor chimiștilor în rîndurile Asociației.

Concluziile ședinței au fost trase de conf. *I. Drimuș* președintele Secției de Chimie a Consiliului Central A.S.I.T. care a arătat importanta sarcină a inginerilor și tehnicienilor chimiști de a desfășura o activitate cît mai largă în cadrul A.S.I.T., pentru rezolvarea grabnică a problemelor vitale ale industriei chimice din țara noastră.

Ultimul a luat cuvîntul acad. prof. *C. D. Nenițescu* care a făcut o serie de considerații extrem de interesante cu privire la rolul pe care îl deține A.S.I.T. ca element de legătură între școală și cadrele din industrie. Totodată, el a subliniat importanța unor discipline ale chimiei, cum este chimia analitică, pentru toate sectoarele acestei industrii și chiar pentru alte sectoare, recomandînd secției să țină seamă de această situație în diferitele probleme care i se ridică. În sfîrșit, a susținut necesitatea dezvoltării continue a revistei, pe baze temeinice și sănătoase.

Apoi, acad. prof. *C. D. Nenițescu* a înmînat din partea Consiliului Central A.S.I.T. diplome de onoare următorilor, pentru activitatea rodnică desfășurată în cadrul secției : ing. *S. Benari*, dr. *I. Moldovan*, dr. *M. Klang*, ing. *St. Lupan*, conf. *I. Drimuș*, ing. *E. Beral* și prof. *I. V. Nicolescu*.

După terminarea tuturor discuțiilor, participanții la lucrările secției au adoptat o rezoluție cuprinzînd principalele concluzii desprinse în urma dezbaterilor purtate.

Rezoluția începe cu o serie de aprecieri privind contribuția adusă de mebrii secției în perioada pînă la Congres și face unele recomandări în legătură cu activitatea ce urmează a fi desfășurată în viitor. Aceste recomandări se referă la cele trei aspecte principale ale activității membrilor secției și anume, activitatea de studiu și cercetare, activitatea tehnico-economică și metodele de lucru folosite.

In activitatea tehnico-științifică, se recomandă cercurilor, filialelor și Secției de Chimie a Consiliului Central A.S.I.T. să se preocupe intens de introducerea tehnicii noi și valorificarea chimică complexă a resurselor de materii prime ale țării noastre. Astfel, în domeniul îngrășămintelor va trebui să se treacă la studiul și fabricarea îngrășămintelor complexe și a îngrășămintelor cu microelemente și se vor intensifica cercetările pentru producerea și utilizarea de îngrășăminte concentrate și termofosfați ; în industria acidului sulfuric se recomandă trecerea la prăjirea piritelor în pat fluidizat ; în industria clorosodicelor se vor lua măsuri pentru introducerea de celule intensive. Inginerii și tehnicienii din industria metalelor neferoase vor studia procedeele piro- și hidrometalurgice moderne și se vor strădui să creeze o industrie de metale rare pe baza resurselor indigene. O atenție deosebită este acordată chimizării gazului metan și a țițeiului și gazelor de petrol pentru obținerea unei game largi de produse de mare importanță în economia țării. Se recomandă de asemenea să se întreprindă studii în vederea lărgirii sortimentelor, îmbunătățirii calității și reducerii indicilor de consum în industria coloranților și a medicamentelor, valorificarea complexă a stufului etc.

In centrul preocupărilor de ordin tehnico-economic trebuie să se găsească organizarea științifică a producției. Pe această linie, se recomandă dezvoltarea studiilor tehnico-economice în cadrul cercurilor, filialelor și Secției de Chimie a Consiliului Central A.S.I.T. elaborarea cît mai completă a procedeelor tehnologice, respectarea strictă a parametrilor tehnologici și a prescripțiilor de fabricație.

Printre metodele cele mai adecvate pentru atingerea tuturor obiectivelor de mai sus, se indică : organizarea de consfătuiri tehnico-științifice în colaborare cu departamentul, sesiuni periodice de comunicări științifice și referate, organizarea de vizite de studiu, schimburi de experiență etc.

Prin traducerea în viață a acestor recomandări și urmărirea liniei trasate în rezoluție, inginerii și tehnicienii chimiști membrii ai A.S.I.T. vor aduce o contribuție remarcabilă la dezvoltarea acestui important sector al economiei noastre naționale.

Ing. S. Moran

Országos Műszaki Könyvtár

CĂTRE CITITORI

IN VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare, lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţămîntului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective, cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 3.07.30.

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 şi 3.07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 071012 B.R.P.R. Filiala V. Stalin, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

Nomograma pentru calculul analizelor de acid sulfuric

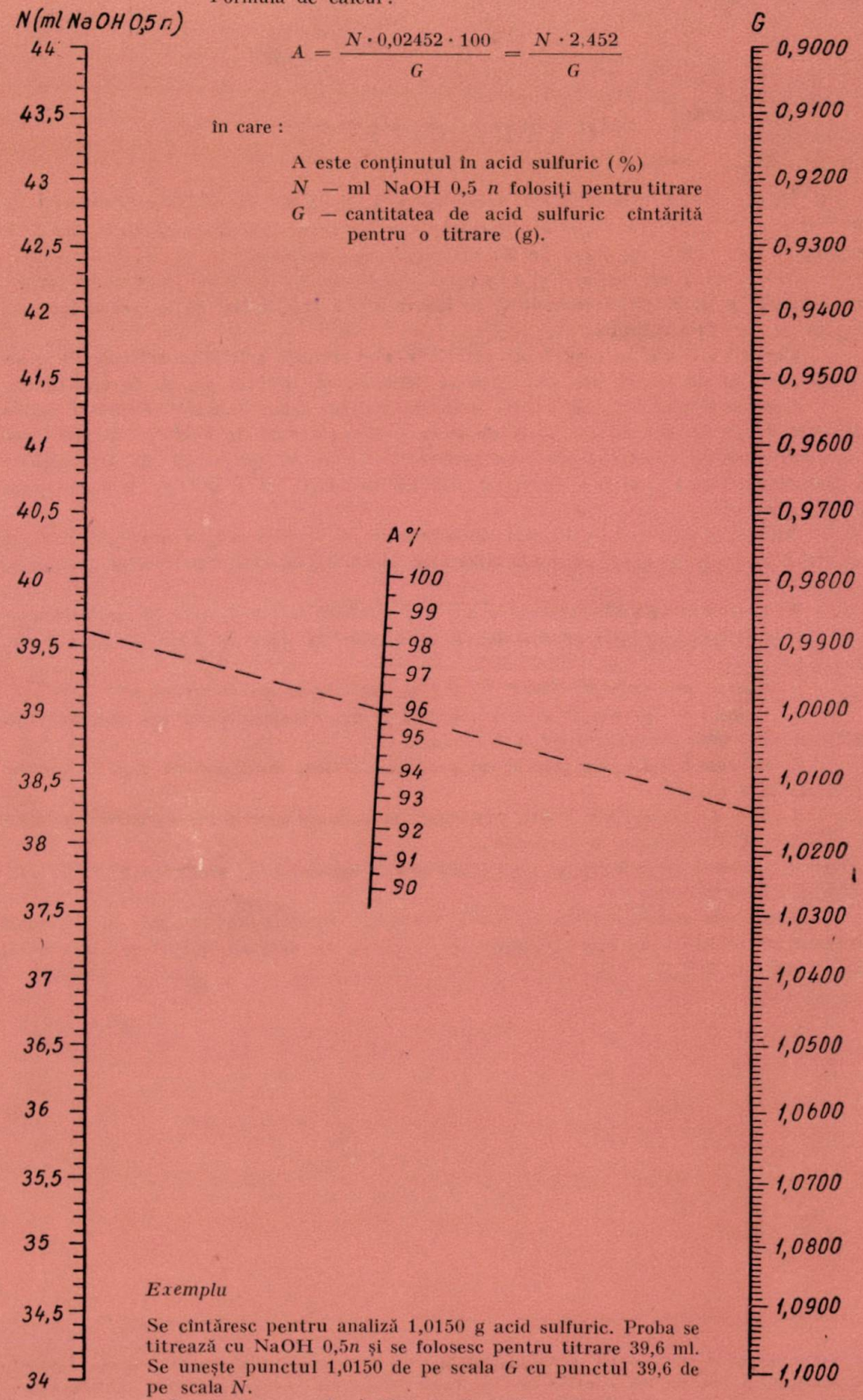
Dr. O. Frehden și ing. Sara Heller

Formula de calcul:

$$A = \frac{N \cdot 0{,}02452 \cdot 100}{G} = \frac{N \cdot 2{,}452}{G}$$

în care:

A este conținutul în acid sulfuric (%)
N — ml NaOH 0,5 n folosiți pentru titrare
G — cantitatea de acid sulfuric cîntărită pentru o titrare (g).



Exemplu

Se cîntăresc pentru analiză 1,0150 g acid sulfuric. Proba se titrează cu NaOH 0,5n și se folosesc pentru titrare 39,6 ml. Se unește punctul 1,0150 de pe scala G cu punctul 39,6 de pe scala N.

Se citește pe scala A 96% conținut în acid sulfuric.

C 1003. Intrepr. Poligr. nr. 3. — București — R.P.R.

Lei 5

E 1446

KAT

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Inst. de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
OLMEH - CSERE
VIMIANA - WYMIANA
TAUSCH - CMEHA

8

1957

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 8 AUGUST 1957

S U M A R

Pag

* * *: A 13-a aniversare a eliberării patriei noastre 503

A. Apostolide: Organizarea ştiinţifică a producţiei în industria chimică 505

St. Anastasiu, E. Jelescu, S. Holeman şi *R. Aisman*: Detergenţi de tip alchilarilsulfonici în amestec cu alcooli secundari sulfonaţi, pornind de la benzine-motorine de cracare termică 509

A. Spiliadis: Coloranţi cianinici 516

M. Zapan, E. Vrăbiescu, R. Sassu şi *I. Herşcovici*: Regenerarea cationiţilor prin electroliză 524

I. Cantuniari, M. Rîşcă şi *L. Badea*: Consideraţii asupra automatizării instalaţiilor de rectificare continuă 528

M. Sterescu: Cromatografia — principii generale, aplicaţii 535

LABORATOR

C. Liteanu şi *I. Máthé*: Despre indicatorii redox ireversibili (I) 540

I. Szantai: Comportarea aminoacizilor developaţi cu ninhidrină în atmosferă de acid clorhidric 544

A. Miss şi *R. Chiale*: Contribuţii la eliminarea oxigenului din soluţii 545

NOTE

I. Barbu şi *G. Reinhorn*: Randamentele produselor chimice la cocsificarea în laborator a şarjelor cu adaos de păcură 546

V. Creangă: Un preţios schimb de experienţă 547

CRONICĂ 551

DOCUMENTARE 553

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 558

RECENZII 561

★

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **St. Lupan,** redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu** —laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuş**— laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu,** acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. şi laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

СОДЕРЖАНИЕ

* * * 13 лет со дня освобождения нашей Родины 503

А. Апостолиде: Научная организация производства в химической промышленности . 505

Ш. Анастасиу, С. Гольцман, Е. Желеску и *Р. Айсман:* Моющие средства алкиларилсульфонового типа в смеси с свторичными спиртами, исходя от бензинов-соляров термического крекинга 509

А. Спилиадис: Цианиновые красители . . 516

М. Запан, Э. Врабиеску, Р. Сассу и *И. Гершкович:* Регенерация катионитов электролизом 524

И. Кантуниари, М. Рышка, Л. Бадя: К вопросу автоматизации ректификационных установок непрерывного действия 528

М. Стереску: Хроматография — общие закономерности, применение 535

ЛАБОРАТОРИЯ

К. Литяну и *И. Матэ:* О необратимых индикаторах типа редокс (I) 540

И. Сантай: Поведение аминокислот, проявленных нингидрином в солянокислой среде 544

А. Мисс и *Е. Киале:* К вопросу удаления кислорода из растворов 545

ЗАМЕТКИ 546

ХРОНИКА 551

ДОКУМЕНТАЦИЯ 553

ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 558

РЕЦЕНЗИИ 561

SOMMAIRE

Le 13ème anniversaire de l'éliberation de notre patrie 503

A. Apostolide : L'organisation scientifique de la production dans l'industrie chimique . . . 505

St. Anastasiu, E. Jelescu, S. Holeman et *R. Aisman* : Détergents alkcylearilsulfoniques en mélange avec alcohols sécondaires sulfatisés à partir des benzines et motorines de craquage thermique 509

A. Spiliadis : Les matières colorantes à base de cyanine 516

M. Zapan, E. Vrăbiescu, R. Sassu et *I. Herşcovici* : La régénération des cationites par électrolyse 524

I. Cantuniari, M. Rişcă et *L. Badea* : Considérations sur l'automatisation des installations de rectification continue 528

M. Sterescu: La chromatographie, principes généraux et applications 535

LABORATOIRE

C. Liteanu et *I. Máthé* : Les indicateurs irréversibles redox (I) 540

I. Szantai : Le comportement des aminoacides, developpés avec ninhydrine dans un médium d'acide clorhydrique 544

A. Miss et *R. Chiale* : Contributions à l'élimination de l'oxygène des solutions 545

NOTICES 546

CHRONIQUE 551

DOCUMENTATION 553

NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 558

RECENSIONS 561

INHALTSVERZEICHNIS

* * *: Der 13. Jahrstag der Befreiung unseres Landes 503

A. Apostolide : Wissenschaftliche Organisation der Produktion in der chemischen Industrie 505

St. Anastasiu, E. Jelescu, S. Holeman und *R. Aisman* : Alchylarylsulfonate im Gemisch mit sekundären sulfatierten Alkoholen auf Grund von Benzin und Motorin aus termischem Craking 509

A. Spiliadis : Cyaninfarbstoffe 516

M. Zapan, E. Vrăbiescu, R. Sassu und *I. Herşcovici* : Die elektrolytische Regenerierung der Kationiten 524

I. Cantuniari, M. Rişcă und *L. Badea* : Erwägungen über die Automatisierung der kontinuierlichen Rektifikationsanlagen 528

M. Sterescu: Chromatographie, allgemeine Prinzipien and Anwendung 535

LABORATORIUM

C. Liteanu und *I. Máthé*: Nicht rückgängige Redox-Indikatoren (I) 540

I. Szantai : Das Verhalten der Aminosäuren die mit Ninhydrin entwickelt sind in Chlorwasserstoff-Atmosphäre. 544

A. Miss und *R. Chiale* : Beiträge zur Entfernung von Sauerstoff aus Lösungen 545

NOTIZEN 546

CHRONIK 551

DOKUMENTATION 553

WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT . . 558

REZENSIONEN 561

SUMMARY

* * *: The 13th anniversary of the liberation of our country 503

A. Apostolide : Scientific organisation of the production in the chemical industry . . . 505

St. Anastasiu, E. Jelescu, S. Holeman and *R. Aisman* : Detersives of the alchylary sulphonate type mixed with secondary sulfatised alcohols from benzine and motorine obtained by thermal cracking 509

A. Spiliadis: Cyanine paints 516

M. Zapan, E. Vrăbiescu, R. Sassu and *I. Herşcovici* : Regeneration of cationites by electrolysis 524

I. Cantuniari, M. Rişcă and *L. Badea* : Considerations about automatisation of continous rectifying plants 528

M. Sterescu: The chromatography, general principles and applications 535

LABORATORY

C. Liteanu and *I. Máthé* : Irreversible redox indicators (I) 540

I. Szantai : The behaviour of aminoacides developped with ninhydrine in clorhydric acid atmosphere 544

A. Miss and *R. Chiale* : Contributions to the elimination of oxygen from solutions . . . 545

NOTES 546

CHRONICLES 551

DOCUMENTATION 553

ECONOMIC AND INDUSTRIAL WORLD REPORTS 558

REVIEW 561

Анна Апостолиде: Научная организация производства в химической промышленности.

На основе доклада на тему „Научная организация в производстве в химической промышленности, представленного на обсуждение II Конгресса АСИТ, экономическая комиссия в рамках химической секции АСИТ наметила инженерам и техникам химической промышленности тематику, связанную с данным вопросом: гармоничное развитие химической промышленности на основе сырья или учета центров потребления, профилирование химических предприятий, необходимость кооперирования, технологическая дисциплина, качество продукции, оперативное планирование и др.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 66.013 : 658.5

В. Кантуниари, М. Рышка и Л. Бадя: К вопросу автоматизации ректификационных установок непрерывного действия.

Автоматизация химических и в частности непрерывно работающих ректификационных установок достигла в последние годы значительных успехов.

Цель работы—представить инженерам-химикам и техникам, работающим в проектных и исследовательских институтах и на производстве новейшие достижения в этой области.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 66.048.34 : 621.52

Ш. Атанасиу, Сюзанна Гольцман, Еуджения Желеску и Рене Айзман: Моющие средства алкиларилсульфонового типа в смеси с вторичными спиртами, исходя от бензинов-соляров термического крекинга.

Описываются результаты исследований, предпринятых в лаборатории и на полупромышленной установке в целях получения на основе бензинов-соляров термического крекинга нового моющего средства, представляющего собой смесь алкиларилсульфонатов и сульфатированных вторичных спиртов, получаемых при конденсации содержащихся в бензине ароматных углеводородов и олефинов при наличии серной кислоты, играющей роль катализатора.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 661.185 : 546.269.3

К. Литяну и И. Матэ: О необратимых индикаторах типа редокс (I).

Излагаются результаты фотоколориметрического исследования методов дозировки сурьмы броматом при наличии метилоранжа и метилового красного, являющихся в данном случае необратимыми индикаторами типа редокс. Исследовано влияние концентрации брома, концентрации ионов водорода, соляной кислоты и бромида на кинетику реакции обесцвечивания индикатора. Этим путем были уточнены условия работы для осуществления быстрого обесцвечивания в эквивалентной точке индикатора во избежание погрешностей при титровании.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 545.81 : 546.86

А. Спилиадис: Цианиновые красители.

Автор описывает основные категории цианиновых красителей, используемых в инфракрасной фотографии, как сенсибилизаторы, уделяя особое внимание номенклатуре, структуре, методам производства и физическим свойствам этих веществ (максимальное поглощение, растворимость и т. д.).

В заключение автор перечисляет важнейшие типы этих красителей, имеющие практическое применение.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 771.534.28 : 668.819.4

И. Сантай: Поведение аминокислот, проявленных нингидрином в солянокислой среде.

Разработан простой способ определения проблематичных аминокислот после проявления нингидрином. На основе проведенных исследований доказано, что после подвержения проявленных нингидрином хроматограмм действию концентрированной соляной кислоты цвет пятен изменяется в зависимости от соответствующей аминокислоты.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 545.84 : 547.965

М. Запан, Эльвира Врабиеску, Руксандра Сассу и И. Гершкович: Регенерация катионитов электролизом.

Авторы указывают, что после снижения жесткости воды, достигаемой электролизом при напряжении в 8—12 в, регенерирующего раствора H_2SO_4 или NaCl, увеличивается ионообменная способность сульфоугля.

Учитывая простоту электролизного оборудования отмечается возможность его приспособления к существующим установкам.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 663.632.4 : 661.183.28

А. Мисс и Руксандра Киале: К вопросу удаления кислорода из растворов.

Авторы предлагают для фотоколориметрического анализа замещение газов CO_2, N_2 и H_2 метаном, учитывая значительную чистоту последнего в РНР, в целях удаления кислорода из любых растворов. Основными преимуществами способа является полное удаление кислорода в более короткий срок, упрощение аппаратуры и операций.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 66.069·84 : 546.21

Ana Apostolide: **L'organisation scientifique de la production dans l'industrie chimique.**

A base de la comunication au même titre, présentée au II-ième Congrès de l'A.S.I.T., la Commission Economique de la Section de Chimie A.S.I.T. indique aux ingénieurs et techniciens de l'industrie chimique des sujets liés à ce problème : le developpement harmonieux de l'industrie chimique à base des matières premières ou par rapport aux centres de consommation, le profilage des usines chimiques, les nécessités de coopération, la discipline technologique, la qualité de la production, la dispatchérisation, les problèmes de travail etc.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 66.013 :658.5

I. Cantuniari, M. Rîşcă et L. Badea : **Considérations sur l'automatisation des installations de rectification continue.**

Dans les derniers temps, l'automatisation des installations chimiques et surtout des installations de rectification continue a enregistré des progrès remarquables.

L'article a pour but d'informer les ingénieurs chimistes et les techniciens chimistes des projections, recherches et de l'industrie, sur les derniers résultats obtenus dans ce domaine.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 66.048.34 :621.52

St. Anastasiu, Eugenia Jelescu, Suzana Holcman et René Aisman: **Détergents alkoylearylsulfoniques en mélange avec des alcohols secondairs sulfatisés, à partir des benzines et motorines de craquage thermique.**

On expose les résultats des recherches de laboratoire et des épreuves semi-industrielles pour l'obtention d'un nouveau type de détergent-mixture d'alkoylea yl-sulfonates et alcohols secondairs sulfatisés, à partir exclusivement des benzines et motorines de craquage thermique. Le produit est préparé par condensation des hydrocarb nes aromatiques et oléfines, contenues dans la benzine en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur, suivie de sulfonisation et de purification.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 661.185 :546.269.3

C. Liteanu et I. Máthé: **Les indicateurs irréversibles redox (I).**

Dans cet article on expose les résultats d'une étude fotocolorimetrique sur le dosage de l'antimoine avec bromate en présence de méthylorange et rouge de méthyl comme indicateurs irréversibles redox.

On a étudié l'influence de la concentration du brome, des ions d'hydrogène, de l'acide clorhydrique et de la lumière sur la cinétique de la réaction de décoloration de l'indicateur. On a établi les conditions de travail pour réaliser une décoloration rapide au point d'equivalence de l'indicateur, afin d'éliminer l'erreur de titration.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 545.81 :546.86

A. Spiliadis: **Les matières colorantes à base de cyanine.**

L'auteur présente les principales catégories de colorants à base de cyanine, utilisées comme sensibilisateurs dans la photographie en infrarouge. Il s'occupe de leur nomenclature, structure, méthodes de préparation et propriétés physiques (absorbtion maximale, solubilité etc).

L'auteur cite aussi les principales applications pratiques de ces colorants dans divers domaines.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 771.534.28 :668.819.4

I. Szantai: **Le comportement des aminoacides, developpés avec ninhydrine dans un medium d'acide clorhydrique.**

L'auteur présente une méthode simple pour l'identification des aminoacides problématiques, après développement avec ninhydrine. L'éxposition des chromatogrammes développées avec ninhydrine dans un medium d'acide chlorhydrique concentré, montre des zones colorées, correspondant aux divers aminoacides présents.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 545.84 :547.965

M. Zapan, Elvira Vrăbiescu, Ruxandra Sassu et I. Herşcovici: **Le régénération des cationites par électrolyse.**

Les auteurs montrent qu'il est possible d'augmenter la capacité d'échange des ions du sulfocarbon épuisé par électrolyse de la solution régénérée d'acide sulfurique ou du chlorure de sodium à un voltage de 8—12V. Le dispositif d'électrolyse est simple et peut-être adapté à toutes sortes d'installations existentes.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 663.632.4 :661.183.28

A. Miss et Ruxandra Chiale: **Contributions à l'élimination de l'oxygène des solutions.**

Les auteurs proposent la substitution du CO_2, N_2 et H_2 par le méthane dans les applications polarographiques, en soulignant la grande pureté du méthane roumain. La méthode décrite présente l'avantage d'une élimination complète de l'oxygène des solutions, une durée diminuée ainsi que la simplification de l'appareillage et des opérations.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 66.069,84 :546.21

Ana Apostolide: **Die wissenschaftliche Organisation der Produktion in der chemischen Industrie.**

Auf Grund des gleichnamigen Berichtes am II-ten Kongress A.S.I.T. hat die Wirtschaftskomission der Abteilung für Chemie A.S.I.T. den Ingenieuren und Technikern der chemischen Industrie folgende Themen bezeichnet: die harmonische Entwicklung der chemischen Industrie auf Grund der Rohstoffbasis oder der Verbrauchszenter, Profilierung der chemischen Betriebe, Kooperationsforderungen, technologische Disziplin, Qualität der Produktion, Dispatcheramt, Arbeitsprobleme u.sw.

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 8 (august). 66.013 :658.5

I. Cantuniari, M. Rîşcă und L. Badea: **Erwägungen über die Automatisierung der kontinuierlichen Rektifikationsanlagen.**

In den letzten Jahren hat die Automatisierung der chemischen Anlagen und besonders der kontinuierlichen Rektifikationsanlagen grosse Fortschritte gemacht. Die Arbeit ist in der Absicht verfasst, den Chemie-Ingenieuren und Chemie-Technikern die in Projektierung, Forschung und Betrieb tätig sind, die neuesten Ergebnisse auf diesem Gebiet zur Verfügung zu stellen.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 66.048.34 :621.52

St. Anastasiu, Eugenia Jelescu, Suzana Holcman und René Aisman: **Alchylarylsulfonate in Gemisch mit sekundären sulfatisierten Alkoholen, auf Grund von Benzin und Motorin aus thermischen Cracking.**

Es werden die Ergebnisse der Versuche im Laboratorium und auf halb-industriellem Masstabe zur Herstellung eines neuen Waschmittels-Gemisch von Alchylarylsulfonaten mit sekundären sulfatisierten Alkoholen angegeben.

Die Herstellungsmethode beruht auf Kondensation der aromatischen Kohlenwasserstoffe und Olefinen aus dem Thermocracking — Benzin in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator, danach Sulfonierung und Reinigung des Endproduktes.

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 8 (august). 661.185 :546.269.3

C. Liteanu und I. Máthé: **Nicht rückgängige Redox-Indikatoren (I).**

Die Verfasser beschreiben die Ergebnisse des photokolorimetrischen Studiums über eine Bestimmungsmethode des Antimoniums mit Bromat, in Gegenwart von Methylorange und Methylrot als nicht rückgängige Redox-Indikatoren. Es werden der Einfluss der Konzentration von Brom, Wasserstoffionen und Chlorwasserstoff, sowie von Licht auf die Reaktionskinetik der Entfärbung des Indikators beobachtet.

Es wurden die Arbeitsbedingungen für eine schnelle Entfärbung am Aequivalenzpunkt des Indikators zwecks Beseitigung des Titrationsfehlers festgestellt.

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 8 (august). 545.81 :546.86

A. Spiliadis: **Cyaninfarbstoffe.**

Im Artikel werden die wichtigsten Kategorien der Cyaninfarbstoffe aufgezählt, die in der IR-Photographie verwendet werden und deren Nomenklatur, Struktur, Herstellungsmethoden und physikalische Eigenschaften (maximale Absorbtion, Löslichkeit u.s.w.) erörtert.

Zum Schluss führt der Verfasser die wichtigsten praktischen Anwendungen dieser Farbstoffe in verschiedenen Gebieten an.

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 8 august). 771.334.28 :668.819.4

I. Szantai: **Das Verhalten der Aminosäuren die mit Ninhydrin entwickelt sind, in Chlorwasserstoff-Atmosphäre.**

Es wird eine einfache Methode zur Identifizierung von fragwürdigen Aminosäuren durch Entwicklung mit Ninhydrin, beschrieben.

Die Forschungen zeigten, dass die in konzentrierter Chlorwasserstoff-Atmosphäre, mit Ninhydrin entwikkelten Chromatogramme, den verschiedenen Aminosäuren entsprechende Färbungszonen aufweisen.

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 8 (august). 545.84 :547.965

M. Zapan, Elvira Vrăbiescu, Ruxandra Sassu und I. Herşcovici: **Die elektrolytische Regenerierung der Kationiten.**

Die Verfasser zeigen dass die Ionenaustauschkapazität der erschöpften Schwefelkohle, durch Elektrolyse der regenerierten Schwefelsäure-oder Natrium chloridlösung bei einer Spannung von 8—12 V erhöht werden kann. Die Elektrolysenvorrichtung ist einfach und auf jede existierende Anlage anpassbar.

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 8 (august). 663.632.4 :661.183.23

A. Miss und Ruxandra Chiale: **Beiträge zur Entfernung von Sauerstoff aus Lösungen.**

Die Verfasser machen den Vorschlag CO_2, N_2 und H_2 für polarographische Zwecke durch Methan zu ersetzen, auf die besondere Reinheit des letzten in der R.V.R. hinweisend.

Die beschriebene Methode hat mehrere Vorteile: gänzliche Entfernung des Sauerstoffes aus beliebigen Lösungen, verringerte Dauer, Vereinfachung der Apparatur und Operationen.

Revista de Chimie, VIII. (1957) nr. 8 (august). 66.069.34 :546.21

Ana Apostolide: **The scientific organisation of the production in the chemical industry.**

Based on the report with the same title, presented at the II-nd Congress of A.S.I.T., the Economic Comission of the Section for Chemistry A.S.I.T. indicated to the engineers and technicians of the chemical industry following subjects : harmonious development of the chemical industry based on raw materials or consumption centers, profilation of chemical plants, cooperation neccessities, technological discipline, quality of the production, dispatcherisation, labour problems etc.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 66.013 :658.5

I. Cantuniari, M. Rîşcă and L. Badea: **Considerations about automatisation of continous rectifying plants.**

The automatisation of the chemical plants and especially of the continous rectifying ones made great progress in the last years.

The authors set themselves as purpose to present for chemical engineers and technicians the recent results obtained in this field.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 66.048.34 :621.52

St. Anastasiu, Eugenia Jelescu, Suzana Holcman and René Aisman: **Detersives of the alchylarylsulphonate type mixed with secondary sulfatised alcohols from benzine and motorine obtained by thermal cracking.**

The article presents the results of laboratory studies and semi-industrial tests for the obtention of a new detersive- mixture of alchylarylsulphonates and secundary sulfatised alcohols — from thermal cracking benzines.

The new product was prepared by condensation of the aromatic hydrocarbons and olefins of the benzine in presence of sulfuric acid as catalyst, followed by sulphonisation and purification.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 661.185 :546.269.3

C. Liteanu and I. Máthé: **Irreversible redox indicators (I).**

Authors expose the results of the photocolorimetric study of a method for the determination of antimonium with bromate in presence of methylorange and methylred as irreversible redox indicators.

The influence of the concentration of bromine, hydrogen ions, chlorhydric acid and light on the reaction kinetics of the discoloration of the indicator has been studied. The authors indicate the operating conditions for a rapid discoloration at the equivalence point of the indicator in order to eliminate titration errors.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august) 545 :81 :546.86

A. Spiliadis: **Cyanine paints.**

The author presents the main categories of the cyanine paints class, utilised in the infrared photography. The article discusses their nomenclature, structure, methods of preparation and physical proporties (maximum of absorbtion, solubility etc.) and concludes with showing the main practical uses of these paints in photography and other fields.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 771.534.28 :668.819.4

I. Szantai: **The behaviour of aminoacids developped with ninhydrine in cholrhidric acid atmosphere.**

The authors presents a simple method for identification of doubtful aminoacids after developping with ninhydrine.

It has been shown that after the exposition of cromatogrammes, developped with ninhydrine in concentrated chlorhidric acid atmosphere, coloured zones, corresponding to the different aminoacides, are appearing.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 545.84 :547.965

M. Zapan, Elvira Vrăbiescu, Ruxandra Sassu and I. Herşcovici: **Regeneration of cationites by electrolysis.**

The authors are pointing out that the ion-exchange capacity of exhausted sulfocarbon can be increased by electrolysis of the regenerated sulfuric acid or natrium chloride solutions at a tension of 8—12 V.

The electrolitic cell is a simple one and can be easily adapted to any existent plant.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 663.632.4 :661.183.28

A. Miss and Ruxandra Chiale: **Contributions to the elimination of oxygen from solutions.**

The authors propose for polarographic analyses the substitution of CO_2, N_2 and H_2-gases by methan underlining the great purity of the methan gas of R.P.R.

The method allows the complete elimination of oxygen from any solution and has the advantage of less duration and simplified apparatus and operations.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 8 (august). 66.069,84 :546.21

ELOCVENŢA CIFRELOR

În „Anuarul Statistic al R.P.R." 1957, apărut de curînd în Editura Ştiinţifică cifrele îşi pierd ariditatea şi caracterul abstract, oglindind într-o serie de 162 tabele mersul ascendent al economiei noastre naţionale în anii stăpînirii populare în comparaţie cu anul 1938, considerat ca un an de vîrf al conjuncturii economice dinainte de război.

Datele marchează mai departe anul 1948, cînd se înfăptuieşte actul istoric al naţionalizării, anul 1950, pragul primului cincinal, anul 1955 încheind primul cincinal şi anul 1956 cu care se păşeşte în cel de al doilea cincinal. Fiecare din aceste etape anuale reprezintă tot atîtea victorii ale construirii socialismului în R.P.R.

Reproducem cîteva cifre care se referă la industria chimică, îmbrăţişînd concomitent şi bazele materiale şi energetice care asigură dezvoltarea rapidă a acestei ramuri conducătoare din economia R.P.R.

Tabela 27 dă dinamica producţiei globale industriale pe ramuri:

	1938	1948	1950	1955	1956
Total industrie	100	85	147	299	330
Producţia energiei electrice şi tehnice	100	156	248	576	648
Industria petrolului	100	72	87	171	179
Extracţia gazului metan	100	435	630	1 282	1 432
Industria extractivă a minereurilor neferoase	100	70	73	396	436
Industria metalurgiei neferoase	100	67	167	244	291
Industria chimico-minieră şi chimică	**100**	**100**	**168**	**494**	**574**
Industria cauciucului	100	108	186	542	627
Industria extractivă a minereurilor nemetalifere şi industria produselor din substanţe abrazive, cărbune şi grafit	100	131	108	392	492
Industria celulozei şi hîrtiei	100	120	165	226	243

Tabela 32 dă producţia principalelor produse industriale în aceiaşi ani, în cifre absolute, şi anume:

Producţia principalelor produse industriale, pe cap de locuitor creşte de-a lungul anilor enumeraţi, după cum urmează (tabela 33):

	U.M.	1938	1948	1950	1955	1956
Oţel	kg	18,2	22,2	34,0	44,2	44,3
Cărbune brut extras	kg	181,2	185,4	238,7	352,3	368,2
Energie electrică	kWh	72,4	94,4	129,5	250,5	280,4
Ţiţei extras	kg	422,7	261,1	309,4	609,3	621,2
Gaz metan	m^3	19,3	79,7	119,5	229,3	248,8
Sare	kg	23,6	22,2	25,5	32,7	48,0
Hîrtie	kg	3,9	4,0	5,3	6,3	6,4

Aceste rezultate sînt fructul ridicării productivităţii muncii ca urmare a introducerii tehnicii noi şi a noii atitudini în muncă a muncitorilor, tehnicienilor şi inginerilor din industrie. Întreaga industrie socialistă marchează în 1955 o productivitate de 149% şi în 1956 de 162 % faţă de 1950 = 100.

Industria chimico-minieră şi chimică îşi urcă productivitatea muncii la 147% în 1955 şi 166% în 1956 faţă de 1950 = 100.

Industria petrolului care face actualmente parte din Ministerul Industriei Petrolului şi hCimiei marchează 167% în 1955 şi 171% în 1956, faţă de 1950 = 100.

Totalul populaţiei, după datele provizorii ale recensămîntului din februarie 1956, este de 17 489 794 locuitori, din care în mediu urban 31,3 % faţă de 21,4 % locuitori în mediul urban în 1930 şi 23,4 % în 1948, ceea ce indică procesul de industrializare al ţării.

Acţiunea de ridicare de noi cadre tehnice este evidentă din faptul că din cei 81 206 studenţi ai anului şcolar 1956—1957, 2 836 aparţin celor trei facultăţi de chimie industrială, 1 217 studenţi aparţin celor patru facultăţi de chimie ale universităţilor şi 318 studenţi aparţin facultăţii de tehnologia ţiţeiului şi gazelor.

Învăţămîntul tehnic dispune de trei şcoli cu un efectiv de 355 elevi precum şi cinci şcoli de maiştri cu 595 elevi. Învăţămîntul profesional de ucenici dspune de 16 şcoli cu 2 627 ucenici pentru industria chimică.

Datele din tabele oglindesc situaţia înfloritoare a industriei chimice şi a economiei naţionale în general, ca urmare a mersului ascendent pe care îl înscrie economia ţării în anii democraţiei populare.

	U.M.	1938	1948	1950	1955	1956
Oţel	t	283 982	353 374	554 580	766 165	779 136
Minereuri de mangan	t	60 256	59 130	93 034	389 921	235 010
Cocs metalurgic	t	80 000	80 000	71 724	143 963	255 704
Lignit	t	273 212	632 200	810 415	2 293 376	2 527 392
Ţiţei extras	t	6 594 252	4 149 335	5 047 043	10 555 491	10 920 467
Gaz metan consum	mii m^3	300 785	1 265 985	1 949 766	3 972 203	4 373 908
Energie electrică	mii kWh	1 130 000	1 500 000	2 113 000	4 340 000	4 930 000
Industria chimică						
Îngrăşăminte chimice	t	—	1 118	4 058	58 528	68 609
Sodă calcinată	t	23 550	27 000	38 687	51 014	50 623
Sodă caustică	t	11 900	14 400	15 277	23 504	24 029
Coloranţi organici	t	—	300	977	2 387	2 444
Anvelope auto-moto-tractor avion	mii buc.	—	60	81	180	199
Hîrtie	t	61 400	64 100	85 800	108 900	112 989
Sare	mii t	368	352	416	566	843

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII NR. 8 AUGUST 1957

Országos Múzeum Könyvtár TULAJDONA

A 13-A ANIVERSARE A ELIBERĂRII PATRIEI NOASTRE

PESTE cîteva zile se împlinesc 13 ani de la măreața zi de 23 August 1944, cînd viteaza Armată Sovietică a eliberat patria noastră de ocupația fascistă, iar forțele patriotice, organizate și conduse de Partidul Comunist Romîn au doborît pentru totdeauna odioasa dictatură antonesciană.

Însuflețiți de spiritul eliberării, masele largi de cetățeni ai țării, muncitori, țărani și intelectuali, s-au alăturat bravei noastre armate care, imediat după răsturnarea dictaturii fasciste, a întors armele împotriva foștilor cotropitori și a pornit lupta alături de forțele coaliției antihitleriste. Urmărind dușmanul cu înverșunare și fără răgaz, în Transilvania, în Ungaria și în Cehoslovacia, cele 15 divizii romînești au strălucit prin fapte de arme glorioase și printr-un eroism fără de seamăn, care au fost adesea relevate la loc de cinste în comunicatele Comandamentului Suprem al Armatei Sovietice.

La 23 August 1957, privind în urmă la cei 13 ani de mărețe realizări, simțim o nespusă bucurie și o legitimă mîndrie față de eroismul și însuflețirea cu care oamenii muncii din țara noastră, călăuziți de partid, înaintează cu pași repezi pe drumul luminos al democrației populare și socialismului.

Prin munca hotărîtă de zi cu zi a fost posibil ca Romînia să devină, dintr-o țară cu o industrie și o agricultură înapoiată, aservită monopolurilor și trusturilor din țările capitaliste, o țară independentă industrial-agrară în plină dezvoltare. În anii puterii populare, prin grija partidului și guvernului, s-au pus bazele industriei grele — factorul principal al progresului economic al țării, chezășia dezvoltării celorlalte industrii și a agriculturii. Succese deosebite au fost dobîndite în domeniul tinerii industrii a construcțiilor de mașini, al construcțiilor de termo — și hidrocentrale, al producției de bunuri de larg consum. Lupta pentru progresul neîncetat al agriculturii este în centrul preocupărilor fiecărui om al muncii din țara noastră. Agricultura noastră a fost dotată cu tractoare și diverse mașini agricole perfecționate, produse în uzinele noastre, cu îngrășăminte variate, insecto-fungicide pentru combaterea dăunătorilor ș.a. În toți acești ani, lupta fără de preget pentru sporirea producției a fost împletită cu creșterea continuă a nivelului de trai al poporului muncitor. Cartierele și orașele cu locuințe muncitorești noi construite, sanatoriile și casele de odihnă de pe tot întinsul țării, teatrele și stadioanele, dezvoltarea radioficării și intrarea în funcțiune a primului post de emisiune pentru televiziune — constituie exemple grăitoare ale vieții noi și fericite pe care o trăiesc oamenii muncii din țara noastră.

La baza acestor succese stă — alături de abnegația și eroismul clasei noastre muncitoare — ajutorul multilateral, mărinimos și dezinteresat al Uniunii Sovietice. În tot timpul, de la eliberare și pînă în prezent, marea noastră prietenă ne-a sprijinit în toate domeniile: economic, tehnic și cultural. O deosebită importanță revine de asemenea colaborării strînse cu celelalte țări de democrație populară, care ne-au împărtășit din belșug experiența pe care o posedă în anumite sectoare noi ale industriei noastre.

În anii puterii populare și în special după cel de al II-lea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn, o atenție deosebită este acordată industriei chimice, ramură importantă a industriei noastre grele. Înainte de 23 August 1944, cea mai mare parte din ramurile industriei chimice erau complet inexistente și eram tributari străinătății pentru o serie întreagă de produse ca: reactivi, medicamente, coloranți, tananți ș.a. De abia după eliberarea țării și după naționalizarea principalelor mijloace de producție, industria chimică din țara noastră a început să se afirme ca o ramură puternică și cu specific variat a economiei noastre naționale. La sfîrșitul primului cincinal, producția a fost de 3 ori mai mare decît în anul 1950 și de 8 ori mai mare ca în 1938. În ultimii ani au luat ființă numeroase uzine și fabrici noi, ca: Combinatul chimic „I.V. Stalin", uzina CARBOCHIM, fabrica de tananți „Argeșul", fabrica de antibiotice, fabricile de acetilenă și gaz metan. Alte întreprinderi existente, printre care Combinatul

Chimic nr. 2 și fabrica „Petre Poni", au fost reconstruite, dezvoltate și reutilate.

În prezent muncitorii, inginerii și tehnicienii din întreprinderile chimice desfășoară cu avînt mereu sporit, întrecerea socialistă lansată de Combinatul Chimic I.V. Stalin, printr-o chemare mobilizatoare în cadrul căreia și-a luat angajamentul să depășească planul producției globale pe întregul an cu 13%, să reducă prețul de cost cu 30% față de sarcina planificată și să realizeze acumulări peste plan în valoare de 3 milioane lei. Toate întreprinderile au răspuns cu însuflețire la această entuziastă chemare, luîndu-și angajamente importante, dintre care multe au și fost lăsate în urmă.

Datorită efortului susținut al lucrătorilor din fabricile și uzinele industriei chimice, planul pe primul semestru al anului a fost îndeplinit în proporție de 110%. Totodată trebuie relevat faptul că în trim. II și în întreg semestrul nu a existat nici o singură întreprindere chimică cu planul neîndeplinit. Succese deosebite au fost obținute în sectorul chimiei anorganice și metalurgiei neferoase, unde depășirea a fost de 11,7%, al industriei azotului unde s-a înregistrat o depășire de 11,4% și în alte ramuri.

O preocupare principală a sectorului chimic o constituie producerea îngrășămintelor și a substanțelor pentru combaterea dăunătorilor din agricultură. Planul de producție la îngrășăminte fosfatice a fost îndeplinit în proporție de 135,7%; numai în primele șase luni ale anului acesta, întreprinderea „Petre Poni" a obținut peste plan, 6 536 t superfosfat, iar Combinatul chimic nr. 2 — 2 500 t. De asemenea, planul pe semestrul I la îngrășăminte azotoase a fost depășit cu 12,3%, iar producția de insecticide a fost cu 85% mai mare decît în aceeași perioadă a anului trecut.

Rezultate remarcabile au fost obținute și în sectorul medicamentelor, unde planul semestrial a fost îndeplinit în proporție de 111,3%. Trebuie relevat în mod special colectivul fabricii de antibiotice de la Iași, care a depășit sarcina de plan cu 21,2%. În cursul anului 1957 au fost produse și puse în consum numeroase medicamente, printre care: Hepavit 12, Calciu lactic, Talazol, Sulfan, Acetilmetionină, Paratiroidă, Dipenicilină (dicilina) ș.a. În cinstea zilei de 23 August au fost obținute primele șarje industriale de aureomicină, iar într-o instalație pilot a fost definitivat procesul tehnologic al fabricării cloromicetinei.

Industria noastră chimică acordă o atenție mereu sporită chimizării gazului metan și a fracțiunilor rezultate de la distilarea țițeiului. Unul dintre domeniile importante de valorificare industrială a gazului metan îl constituie negrul de fum, produs deosebit de apreciat atît pe piața internă, cît și la export. De asemenea, au fost puse la punct fabricarea formaldehidei și a acidului formic, producerea acetilenei prin metoda arcului electric, oxidarea parafinei în vederea obținerii acizilor și a alcoolilor grași pentru diferite scopuri industriale.

În ultimul timp a luat o mare dezvoltare în cadrul industriei noastre chimice, producerea bunurilor de larg consum. În fruntea listei trebuie menționată o largă varietate de produse din mase plastice polivinilice și polietilenice, săpunuri și detergenți, coloranți și diverse produse de uz casnic.

Începînd din luna iulie a intrat în funcțiune stația pilot care produce pentru prima dată în țara noastră fibre de relon; în același timp, pe șantierul din Moldova, se ridică într-un ritm accelerat construcția noii uzine de fibre sintetice poliamidice. Progrese însemnate au mai fost realizate în sectorul hîrtiei și celulozei, al acidului sulfuric, al lacurilor și vopselelor și în celelalte ramuri ale industriei chimice.

Este important de relevat că oamenii muncii din întreprinderile chimice au împletit lupta pentru mărirea continuă a producției cu un regim sever de economii, care a făcut posibilă reducerea prețului de cost, în primul semestru, cu 3,38%.

Alături de eforturile depuse și realizările obținute de către lucrătorii din fabrici și uzine, trebuie subliniată și munca desfășurată de către cercetătorii și celelalte cadre din institute. Printre temele rezolvate cu succes în cursul anului 1957, trebuie menționate: obținerea carburii de bor în instalații pilot, producerea cimenturilor antiacide, valorificarea nisipurilor aluvionare din zona subcarpatică, utilizarea diatomitelor indigene, extragerea oxidului de magneziu din apa de mare, polimerizarea etilenei la joasă presiune, separarea alcoolului etilic din etilenă etc.

În timp ce în fabricile și uzinele, în instalațiile pilot și în laboratoarele chimice apar necontenit produse tot mai numeroase și mai variate, pe multe șantiere de pe tot întinsul țării se înalță pe zi ce trece tot mai mult, viitoarele uzine și combinate ale industriei noastre chimice. Într-un ritm mereu crescînd se desfășoară lucrările de construcție a noii fabrici de acid sulfuric și superfosfați de la Năvodari; a combinatului chimic de la Govora; a uzinei de clor și produse clorurate din Moldova, care va fabrica pe scară largă substanțe pentru combaterea dăunătorilor în agricultură; a marelui combinat pentru valorificarea complexă a stufului din deltă; a uzinei de amoniac și fabricii de îngrășăminte azotoase; a fabricii de cauciuc sintetic ș.a.

Însuflețiți de victoriile obținute pînă în prezent, lucrătorii din industria noastră chimică — alături de întreaga clasă muncitoare din patria noastră, întîmpină ziua măreață de 23 August sub semnul luptei pline de elan pentru ridicarea nivelului de trai material și cultural, pentru construirea socialismului și apărarea păcii.

ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICA A PRODUCȚIEI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Ing. ANA APOSTOLIDE

În cadrul Congresului al II-lea al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (A.S.I.T.) a fost prezentat referatul privind „Organizarea științifică a producției" pe baza căruia au avut loc discuții, cu exemplificări din diverse ramuri industriale.

Atît din cuprinsul referatului, cît și din discuțiile purtate, a reieșit marea importanță pe care organizarea științifică a producției o are pentru mărirea productivității și reducerea prețului de cost. În același timp a mai reieșit însă că, problema organizării producției, atît în sfera economiei naționale, a unei ramuri industriale sau la nivelul întreprinderii, nu constituie o preocupare continuă și susținută, iar măsurile luate sînt mai mult izolate cu toate că, în acest sens, au fost date nenumărate directive de către forurile conducătoare ale economiei naționale.

De altfel, problema organizării științifice a producției este în fază de studiu, chiar în țările puternic industrializate ducîndu-se o acțiune susținută atît de aprofundare a ei, cît și de cunoaștere a rezultatelor obținute. În acest sens, S. Heinman în articolul „Specialiștii englezi despre organizarea producției în întreprinderile industriale din S.U.A.", publicat în revista Kommunist nr. 11, iulie 1956 (traducerea romînă pag. 134—149) recomandă: „Economiștilor și cadrelor conducătoare din economie, din Uniunea Sovietică, le revine importanta sarcină de a studia temeinic și sub toate aspectele, experiența organizării producției în industria celor mai dezvoltate țări capitaliste și în primul rînd în S.U.A., de a analiza critic această experiență și de a desprinde tot ce este pozitiv și poate fi folosit în întreprinderile noastre socialiste".

Articolul scoate în evidență aspectele mai importante din rapoartele unui grup de circa 800 specialiști englezi, repartizați în 66 echipe, care au studiat în perioada 1950—1953 organizarea producției în industria Statelor Unite, cu scopul ca, experiența cîștigată de aceștia să fie aplicată și în Anglia.

Iată de ce considerăm că referatul prezentat în cadrul Congresului al II-lea A.S.I.T. este de mare importanță pentru economia noastră națională și în speță pentru industria chimică. În plus, el face apel la toți inginerii și tehnicienii din întreprinderi, institute și organizații economice centrale, să participe de la locul lor de muncă, la studierea și cunoașterea posibilităților de organizare științifică a producției, propunînd măsuri concrete și urmărind realizarea lor în vederea măririi productivității muncii și reducerii prețului de cost al producției.

În această acțiune, Asociația A.S.I.T. are un mare rol, căci ea poate să antreneze prin presă, consfătuiri, conferințe, discuții tehnice sau schimburi de experiență, pe membrii ei, ingineri și tehnicieni din cercuri, la studierea metodelor optime de organizare a producției în ramurile economiei respective.

În articolul citat din revista Kommunist se subliniază: „În perfecționarea metodelor de organizare a producției în S.U.A. contribuie presa tehnică și în special revistele. Contactul revistelor tehnice cu industria se întărește prin consfătuirile regionale, care se țin de 5—6 ori pe an și în cadrul cărora redactorii respectivi se întîlnesc cu reprezentanții firmelor. Unele dintre cele mai influente reviste tehnice nu sînt pur și simplu observatori, ei participă la activitatea ramurii industriale respective".

Ținînd seama de importanța ce se acordă pe plan mondial organizării științifice a producției, de temele expuse și discutate în cadrul Congresului al II-lea A.S.I.T. ca și de sfaturile date de specialiștii sovietici de a folosi experiența altor țări și a o aplica în mod critic la specificul economiei socialiste, Comisia Economică din cadrul Secției de Chimie de la Consiliul Central A.S.I.T. ridică astăzi, tuturor inginerilor și tehnicienilor din industria chimică „Problema organizării științifice a producției în industria chimică", pe baza unei tematici ce va fi prezentată în continuare.

Această problemă va fi tratată și dezbătută în cadrul unui plan de acțiune concretizat astfel:

— pe baza tematicii de mai jos, și care poate fi completată, inginerii și tehnicienii chimiști și economiști din întreprinderi, institute și organizații centrale (Minister, C.S.P., Controlul de Stat și Direcția treburilor de pe lîngă Președenția Consiliului de Miniștri) sînt invitați a studia la locurile de muncă respective momentele de activitate ce pot constitui obiecte ale organizării științifice a producției, în sensul stabilirii metodelor și comunicării rezultatelor obținute, în caz că măsurile preconizate au fost aplicate;

— studiile întocmite pot constitui teme de articole, conferințe, discuții tehnice sau consfătuiri, inginerii și tehnicienii fiind rugați, ca materialele să fie trimise Comisiei Economice a Secției de Chimie de pe lîngă Consiliul Central A.S.I.T. care va avea sarcina de a le coordona și a organiza modul de prezentare a lor.

Un material cît mai complet și de un înalt nivel tehnic și economic, va constitui, în mod incontestabil, un potențial prețios pentru dezvoltarea armonioasă a industriei chimice și pentru mărirea eficienței economice a întreprinderilor chimice.

***

Conform referatului prezentat în cadrul Congresului al II-lea A.S.I.T. organizarea științifică a producției industriale reprezintă „aplicarea cunoștințelor științifice și tehnice în activitatea întreprinderilor, în scopul obținerii unei înalte eficacități economice", luîndu-se pentru aceasta în considerare „sortimentul optim al produselor de fabricat, construcția cea mai potrivită și standardizarea acestora; influența procedeelor de fabricație, respectiv a metodelor de muncă, asupra cheltuielilor de producție; planificarea operativă a producției și controlul ei; alegerea rațională și buna folosire a utilajelor și sculelor pentru îndeplinirea fiecărei operații; sistematizarea întreprinderii pentru asigurarea unui flux tehnologic rațional; organizarea transporturilor interne; întreținerea și repararea preventivă a utilajelor și sculelor; folosirea completă a suprafeței clădite; elaborarea celor mai potrivite sisteme de salarizare și a metodelor de stimulare a muncii; folosirea și difuzarea propunerilor de inovații și raționalizări etc.". Aceasta în ceea ce privește domeniul restrîns al întreprinderii.

Ținînd seama de structura socialistă a economiei noastre, de concordanța obligatorie între caracterul forțelor de producție și acela al relațiilor de producție, ca și de legea dezvoltării planice proporționale a unei ramuri industriale, sau a economiei naționale, sfera de acțiune a organizării științifice a producției se extinde de la întreprindere, la grupe de industrii, la ramură industrială și mai departe, la economia națională.

În plus, odată cu apariția relațiilor de tip nou între țările care fac parte din sistemul economic socialist, organizarea rațională a producției își lărgește sfera și asupra economiei tuturor acestor țări, Consiliul de Asistență Economică Reciprocă (C.A.E.R.) avînd ca scop principal să stabilească, cu consimțămîntul unanim al țărilor respective, cea mai rațională diviziune a muncii sociale, pentru realizarea unei eficacități economice maxime, în ansamblu și pentru fiecare din aceste țări.

În sensul celor de mai sus se deschide o serie nesfîrșită de probleme privind organizarea științifică a producției în industria chimică.

I. Dezvoltarea industriei chimice din R.P.R. pe baza imenselor rezerve de materii prime de bază, generează teme de studiu pentru organizarea științifică a producției în lagărul economic al țărilor de democrație populară; se poate studia

astfel, dinamica și profilul maxim în diverse etape de construcție, pe baza necesităților de consum, pentru industria de produse sodice și clorosodice, îngrășăminte azotoase, produși derivați ai acetilenei fabricată din gaz metan, cauciuc sintetic și produse petrochimice, celuloză și produse derivate din stuf etc.

II. Posibilitățile de dezvoltare a industriei chimice pe regiuni geografice ale țării noastre, ținînd seama de elementul preponderent pentru eficiența economică, în sensul apropierii de baza de materii prime și energetice, a apropierii de locurile de consum, sau a dezvoltării regiunilor mai slab industrializate, duc la studierea amplasamentelor optime pentru uzinele de îngrășăminte azotoase, uzinele de prelucrare a cauciucului sintetic, sau de prelucrare a celulozei din stuf, a fabricilor de plăci aglomerate sau fibro-lemnoase etc.

III. Profilarea întreprinderilor pe baza principiului integrării pe verticală, sau pe orizontală, în sensul celei mai avansate industrializări a unei materii prime de bază, sau a valorificării maxime a acesteia, pot constitui teme de studiu în cadrul sferei largi a organizării științifice a producției. De exemplu:

— integrarea pe verticală: complex industrial valorificînd stuful la celuloză, viscoză (sau hîrtie), ambalaje;

— integrare pe orizontală: unitate industrială pentru valorificarea gazului metan la amoniac, acetilenă, acid cianhidric etc.

IV. Dezvoltarea întreprinderilor prin mărirea profilului de producție trebuie să se încadreze într-o organizare științifică, studiind care este sortimentul, sau gama de sortimente optim economice, astfel:

— profilarea întreprinderii pe baza produsului principal, de exemplu: acid sulfuric cu toată gama de derivați ai lui, pînă la sulfați de mic tonaj;

— pe baza specificului tehnic, de exemplu: unități de produse intermediare pentru industriile de coloranți și medicamente;

— pe baza complexului tehnologic, de exemplu: fabrici de coloranți, cuprinzînd secțiile de produse intermediare respective, sau fabrici de medicamente de sinteză cu secția respectivă de condiționare și ambalare.

V. Stabilirea, pe cale științifică, a necesităților de cooperare a industriei chimice cu alte ramuri industriale va reprezenta un aport substanțial în organizarea științifică a acesteia și a măririi eficienței ei economice. În acest sens se pot studia: profilele optime ale atelierelor auxiliare din întreprinderile chimice; construirea de unități de metalurgie prelucrătoare proprii și specifice industriei chimice; oportunitatea construirii de centrale termoelectrice exclusiv pentru întreprinderile chimice etc.

VI. În cadrul întreprinderii, buna pregătire a fabricației unui produs reprezintă unul din punctele principale ale organizării științifice a producției; în cazul asimilării unui produs nou, aceasta cuprinde studiile tehnico-economice pentru determinarea oportunității produsului, proiectarea instalației și elaborarea prescripțiilor de conducere a procesului tehnologic. Tema este deosebit de importantă și referatul prezentat în cadrul Congresului consideră că întreprinderile trebuie să ia măsuri pentru concentrarea de forțe care să rezolve această problemă, dat fiind că „cheltuielile cu personalul birourilor de proiectări și a celor tehnologice din întreprinderi se recuperează printr-o bună pregătire a fabricației și printr-o simplificare atentă a procesului tehnologic". În cadrul acestei teme, subiectele pot fi multiple, necesitatea de a introduce noi produse în circuitul economic fiind acută și importantă pentru toate ramurile industriale și pentru marele consum. Dar această necesitate nu trebuie să fie singurul scop, iar produsul să fie fabricat în orice condiții economice. De aceea, de la lansarea produsului în cercetare, pînă la întocmirea proiectelor de execuție, punerea în funcțiune a instalației și stabilirea condițiilor de conducere a procesului tehnologic, birourile de proiectare și tehnologice trebuie să urmărească atingerea celor mai buni indici tehnico-economici și asigurarea în cele mai bune condiții a fabricației. În această acțiune intră cercetătorii, proiectanții și tehnologii, proiectanții avînd rolul principal, pentru că ei, prin nucleul de economiști, întocmesc studiile tehnico-economice pentru diferitele variante propuse și proiectate.

În articolul din revista „Kommunist" se precizează următoarele, în ceea ce privește importanța proiectării în organizarea științifică a producției: „Primul stadiu al proiectării constă în determinarea cerințelor cărora trebuie să le facă față produsul. În acest stadiu se examinează diferitele soluții și metode de construcție, comparîndu-se prețul de cost al produsului. Pentru a soluționa problemele tehnice, proiectanții, tehnologii și tehnicienii trebuie să proiecteze și să producă produsul respectiv la un preț și bineînțeles, cu o cantitate de muncă, care să nu depășească pe cea stabilită".

Pentru industria chimică, introducerea de noi produse în profilul întreprinderilor este de mare importanță. Inginerii și tehnicienii din cercetare, proiectare sau producție au din acest punct de vedere un cîmp nesfîrșit de acțiune în organizarea științifică a producției. Fabricarea de noi medicamente și coloranți, valorificarea tuturor produselor obținute prin oxidarea parțială a parafinei, producția de noi sortimente de îngrășăminte, mase plastice, fibre sintetice, produse contra dăunătorilor, lacuri și vopsele, atîtea și atîtea produse noi, care pot fi obiecte de organizare științifică a producției, pe linia unei bune pregătiri a fabricației. În acest caz, cercetătorii și tehnicienii trebuie să se supună unei severe discipline de proiectare, care să dea soluția constructivă cea mai economică, produsul apărînd în circuitul economic la un preț de cost comparabil cu cel internațional.

Același flux de analiză, gîndire și proiectare trebuie să conducă și în cazul introducerii unei schimbări în procesul tehnologic, finalitatea fiind întotdeauna, indici tehnico-economici superiori. Nici o cauză obiectivă nu justifică superficialitatea în pregătirea fabricației, iar referatul ținut în cadrul Congresului este categoric în acest sens: „O pregătire insuficientă și superficială a fabricației, sub motivul nevoilor economiei naționale, dă numai iluzia trecerii în timp mai scurt la producția de serie. În realitate, producția este frînată de o seamă de dificultăți care o limitează, o scumpesc, iar calitatea acesteia este insuficientă, dacă nu chiar inadmisibilă".

VII. Același referat, atacînd o altă temă, menționează: „Organizarea științifică a producției cere și o severă disciplină tehnologică. Procesele de producție trebuie să se desfășoare în strictă conformitate cu tehnologia elaborată în timpul pregătirii fabricației, iar nu la întîmplare, sau după posibilitățile momentane, apreciate adeseori subiectiv de către conducătorii secțiilor respective. Fișele tehnologice, documente care fixează tehnologia adoptată în fabricarea unui produs, constituie mijlocul cel mai eficace de organizare rațională al fiecărui loc de muncă".

Și din acest punct de vedere, inginerii și tehnicienii din întreprinderile chimice pot găsi obiecte de studiu în care să se arate, fie efectele negative ce s-au produs prin nerespectarea tehnologiei, fie rezultatele pozitive ce s-au obținut prin introducerea fișelor tehnologice și mai ales prin măsurile ce s-au luat pentru respectarea acestora.

VIII. O atenție deosebită trebuie acordată calității produselor, iar conducerea științifică și economică a controlului calității este una din sarcinile importante în organizarea științifică a producției. În acest sens, referatul din cadrul Congresului menționează: „Organizarea științifică a producției implică un riguros control tehnic, care trebuie să înceapă cu recepția calitativă a materiilor prime și a materialelor și să se termine cu verificarea produselor finite".

Aceeași importanță pentru calitatea producției este acordată și în articolul din revista „Kommunist": „În întreprinderile americane se acordă o deosebită atenție organizării economice și eficace a controlului asupra calității produselor. Echipa engleză a observat că aproape toate întreprinderile americane, indiferent de volumul producției, folosesc tehnica controlului statistic asupra calității produselor. Controlul 100% este rareori aplicat în S.U.A. Acolo unde este necesar, se folosesc pe scară largă instrumente automate de control".

Se înțelege că și în industria chimică problema calității este tot așa de importantă și mai ales ea devine din ce în ce mai importantă, pe măsură ce întreprinderile chimice ating un grad mai mare de industrializare. Problema introducerii controlului statistic în industria chimică constituie o preocupare mult dezbătută pe plan mondial și ea furnizează obiecte de studiu pentru multe birouri de proiectare.

În uzinele noastre, studiile pot fi centrate fie pe analiza influenței calității producției (rezultate pozitive sau negative),

fie pe organizarea celui mai bun serviciu de control, fie — în sfîrșit — pe stabilirea celor mai economice metode de control al calității.

De problema calității produselor este legată problema standardelor și articolul din revista „Kommunist" acordă o mare importanță acestora. Menționăm: „În S.U.A. piesele standardizate se utilizează pe scară mult mai largă decît în Anglia și proiectanții se folosesc foarte mult de ele. Aici, standardizarea ansamblelor și pieselor este considerată drept mijloc principal de reducere a cheltuielilor de producție. După cum li s-a spus specialiștilor englezi, la una din marile firme, fiecare dolar cheltuit pentru standardizare, economisește alți patru dolari".

De la întreprinderea chimică cea mai mică, pînă la combinate, inginerii și tehnicienii pot studia efectele economice prin introducerea unui nou standard și mai ales măsurile ce trebuie luate, pe linie organizatorică, pentru respectarea standardelor.

IX. Una din laturile organizării științifice a producției este planificarea operativă și controlul executării acesteia printr-o bună dispecerizare; planificarea operativă este cu atît mai eficace, cu cît merge mai în adîncime, pe fiecare loc de lucru și pe perioade de timp cît mai scurte, graficele de producție și metodele de întocmire ale acestora variind de la caz la caz. Pe această cale s-ar ajunge la respectarea, în toate cazurile, a termenelor de livrare, a normelor de producție și de încărcare a utilajelor, la accelerarea vitezei de rotație a fondului de rulment, la limitarea stocurilor tehnice de materiale, la reducerea volumului producției neterminate, la simplificarea evidenței contabile și în ultima analiză, la reducerea cheltuielilor de producție [2].

În acest sens considerăm că este nelimitată sfera de preocupări și studii în întreprinderile industriei chimice și că cercurile A.S.I.T. din întreprinderi ar putea aduce o contribuție importantă și substanțială, dacă ar porni o acțiune în sensul stabilirii celei mai bune planificări operative în întreprinderea respectivă, cu fixarea punctelor de dispecerizare, cu întocmirea graficelor de producție și a metodelor de întocmire a acestora și, în sfîrșit, cu organizarea serviciului de dispeceri.

Considerăm că această temă constituie aspectul cel mai important pentru organizarea științifică a producției, că ea poate fi tratată în toate întreprinderile industriei chimice, că un studiu întocmit într-o întreprindere poate fi folosit ca exemplu în altă întreprindere, că se pot face schimburi de experiență, sau mai mult, că o serie de studii din mai multe întreprinderi pot fi discutate în cadrul unei consfătuiri, cu rezultate pozitive pentru toate întreprinderile.

Planificarea operativă a producției împletită cu dispecerizarea, reprezintă metoda sigură de ridicare a productivității muncii, de reducere a prețului de cost, acest lucru fiind evidențiat în articolul din revista „Kommunist", astfel: „Industriașii americani consideră că este rațional să se întrețină un personal numeros și bine remunerat, care controlează desfășurarea producției, cu scopul de a evita pierderi de timp de muncă".

Ca urmare a unei juste planificări operative și a dispecerizării, termenele de livrare — scriu specialiștii englezi — sînt respectate, stocurile de materiale și semifabricate sînt reduse la minimum, iar evidența este simplificată. Materialele și piesele pot fi comandate în așa fel, încît să fie livrate la o anumită oră dintr-o anumită zi și poți fi perfect sigur că ele vor fi livrate la timp. La patru uzine mari se ține o rezervă de piese suficientă, doar pentru o producție de cinci ore, atît de absolută este încrederea în furnizor".

X. Organizarea dispecerizării în cadrul unei întreprinderi trebuie să cuprindă atît procesul de producție, cît și activitatea financiară. Prin serviciul de dispeceri trebuie să fie sesizate punctele unde cheltuielile de producție sînt depășite și pe baza acestor sesizări să se ia măsuri.

Controlul cheltuielilor de producție este unul din aspectele tratate în mod deosebit în articolul din revista „Kommunist": „Printre lucrătorii din industria S.U.A. se cultivă, pe scară largă, ceea ce se numește acolo — atitudinea conștientă față de cheltuielile de producție —, adică cunoașterea permanentă a locurilor unde se înregistrează pierderi și străduința de a le preîntîmpina, sau înlătura".

Pe baza dărilor de seamă și a rapoartelor dispecerilor au loc sistematic consfătuiri, în cadrul cărora se comunică tuturor executanților din secție, dacă au avut loc abateri de la planurile de producție și de cheltuieli. În cazul neîndeplinirii sarcinilor planificate, fiecare trebuie să dea explicații satisfăcătoare asupra cauzelor respective".

Problema reducerii prețului de cost va fi sigur soluționată dacă se va organiza în cadrul întreprinderilor chimice un control riguros al cheltuielilor pentru materii prime, materiale și utilități în paralel cu un control al cheltuielilor de secție.

Dacă se reduce, pe întreg sectorul chimie, prețul de cost numai cu 1 %, se realizează economii de peste 24 milioane lei [3]. Ținînd seama de structura prețului de cost pentru industria chimică, înseamnă că este suficient ca cheltuielile pentru materii prime să fie reduse cu 1,3 % și cheltuielile de secție cu 0,7 % pentru ca să se realizeze o reducere totală de 1 %, ceea ce practic poate fi obținut numai prin măsuri organizatorice și de bună gospodărire a producției, a reparațiilor și aprovizionării tehnico-materiale.

Orice măsură tehnico-organizatorică propusă, care să ducă la scăderea cheltuielilor de producție, poate fi popularizată, pentru că experiența cîștigată poate fi folosită de oricare din secțiile sau întreprinderile chimice.

Fiecare leu economisit în producție reprezintă o scădere a prețului de cost și în paralel o creștere a acumulărilor socialiste și a puterii de cumpărare. În plus, la noi în țară, așa cum recomandă referatul ținut în cadrul Congresului, „este necesar, în primul rînd, să se organizeze rațional tehnica calculării cheltuielilor de producție, care depinde de o mulțime de factori caracteristici fiecărei întreprinderi „ . . . . ." Evidența cheltuielilor de producție trebuie să fie simplă, operativă și eficace".

Pentru aceasta este necesar ca evidența primară, contabilă și statistică, factor important în stabilirea rezultatelor economice, să fie organizată cît mai minuțios, fără consum mare de muncă. Această evidență să facă parte integrantă din organizarea producției, astfel încît să nu mai existe părerea că evidența primară, statistică, cere un număr mare de lucrători și că munca acestora duce la birocrație și formularistică inutilă.

XI. În cadrul organizării științifice a producției, un aspect important, în special pentru industria chimică, îl constituie aprovizionarea tehnico-materială, în toate fazele ei, de la sursa de aprovizionare, pînă la locul de alimentare în procesul de producție. În acest sens, inginerii și tehnicienii pot ataca probleme de felul următor:

— alegerea furnizorului optim din punct de vedere al distanței și deci al cheltuielilor de transport;

— urmărirea termenelor contractuale în sensul evitării epuizării stocurilor, deci a lipsei de materii prime și implicit a strangulărilor în producție și a neritmicității acesteia;

— organizarea depozitării materiilor prime, a materialelor, a semifabricatelor și a produselor finite;

— transportul materialelor, semifabricatelor și produselor finite în interiorul și în afara întreprinderii;

— urmărirea consumurilor specifice, atît a celor tehnologice, deci date de randamentul de transformare, cît mai ales a celor înregistrate contabil, care sînt în majoritatea cazurilor cu mult mai mari, tocmai din neurmărirea operativă a cantităților sosite, proasta depozitare, respectiv deteriorarea materialelor, transportarea defectuoasă în interiorul întreprinderii și în sfîrșit sistemele de alimentare în instalații;

— urmărirea posibilităților de micșorare a stocurilor normate, deci urmărirea posibilităților de mărire a vitezei de rotație a fondului de rulment.

Considerăm că urmărirea consumurilor specifice de materiale și utilități, în sensul eliminării pierderilor înregistrate între cantitatea specificată pe facturile de primire și cele înregistrate la punctele de alimentare în agregatul tehnologic, ca și urmărirea transporturilor de materiale, semifabricate și produse finite în interiorul întreprinderii, va arăta cele mai mari posibilități de reducere a prețului de cost.

În țările puternic industrializate, unde transporturile defectuoase în interiorul uzinei, în sensul pierderii de materiale ca efect al mijloacelor de transport mai puțin moderne, sînt complet eliminate, se consideră totuși că această mișcare în procesul de producție, este punctul unde se pot face cele mai mari economii în cheltuielile de producție, prin judicioasa amenajare a secțiilor în interiorul întreprinderilor și a agregatelor tehnologice în interiorul secțiilor.

Articolul din revista „Kommunist" consacră un spațiu important acestei probleme, din care desprindem :

— În industria americană „valoarea transportului de materiale în diferite ramuri oscilează între 15 % și 85 % din totalul cheltuielilor de producție, procentele cele mai ridicate fiind în industria extractivă, în special la exploatările de suprafață.

— „Este în deobște cunoscut gradul înalt de mecanizare al transporturilor în interiorul întreprinderilor din S.U.A. precum și volumul mare al producției de mijloace de mecanizare a transportului din interiorul întreprinderilor. Cu toate acestea, atît persoanele competente americane, cît și cele engleze, consideră că în acest domeniu există mai rezerve neutilizate".

— În raport se redau modele interesante de grafice de transport ale anumitor piese în interiorul întreprinderii. Pe baza acestor modele ne putem forma o idee asupra acestui fel dela trata problema" „Analiza graficului de mișcare a unor piese a permis reducerea distanței de transport pentru asigurarea controlului calitativ cu circa 30 % sau un alt caz, distanța a fost redusă cu 50 % și timpul cît piesa rămîne între operații, cu circa 93 %".

— „Pregătirea graficelor de transport dezvăluie posibilitățile de perfecționare a organizării producției — inclusiv revizuirea — a sistemului de control, a depozitării, precum și folosirea atît a muncitorilor de bază, cît și a celor auxiliari".

XII. Un alt aspect al organizării științifice a producției se referă la asigurarea folosirii raționale a mijloacelor fixe de producție. În acest sens, referatul prezentat în cadrul Congresului relevă importante rezerve de capacități de producție și suprafețe clădite, de nearmonizare între capacitățile diferitelor secții sau între agregate, de neglijență în crearea condițiilor optime de muncă și prin aceasta de scădere a productivității muncii, etc. Aceste probleme pot fi perfect de bine luate în considerare în industria chimică, cunoscut fiind că agregatele chimice au încă indici de utilizare scăzuți, față de cei din literatura mondială și că mai ales există încă multe secții unde producția poate fi mărită, numai prin organizarea capacităților de producție între agregate, armonizare ce s-ar putea face în cadrul organizării producției, cu cheltuieli de investiții minime.

În cadrul acestei teme, considerăm că rezerve importante pentru mărirea productivității și reducerea prețului de cost, pot fi scoase la iveală prin organizarea științifică a reparațiilor preventive. Literatura de specialitate indică pentru instalațiile moderne, un timp de reparații de 5—10 zile, indicele de utilizare extensiv ridicîndu-se la 355—360 zile an. În aproape toate întreprinderile chimice, acest indice este inferior și studierea și stabilirea unui grafic de reparații fundat tehnic, va duce necontestat la o îmbunătățire a lui.

XIII. Organizarea științifică a producției trebuie să cuprindă și problema complexă a folosirii raționale a forței de muncă, adică îmbunătățirea folosirii timpului de lucru, ridicarea calificării profesionale, extinderea muncii în acord, mecanizarea anumitor operații cu volum mare de muncă, fluctuația și circulația forțelor de muncă, sistemul de salarizare, ridicarea salariului social prin construirea de locuințe, creșe, cluburi etc. stabilirea justă a normelor, asigurarea securității muncii, cointeresarea muncitorilor, inginerilor și tehnicienilor în procesul de producție etc.

Fiecare din aceste probleme poate constitui obiecte de studiu și orice măsură de organizare în acest sens poate fi folosită de altă întreprindere.

Problema forței de muncă în industria chimică este importantă nu prin participarea pe care o are în prețul de cost al producției, ci prin tehnicitatea înaltă ce se cere fiecărui muncitor, inginer și tehnician în parte. Mai mult decît în orice altă ramură industrială, forța de muncă în industria chimică trebuie să fie de calitate și în acest sens considerăm că inginerii și tehnicienii din întreprinderi au posibilitatea de a studia măsurile ce trebuie luate pentru crearea unor cadre de calitate.

* * *

Încheiem acest articol prezentînd cîteva aspecte privind cadrele ce trebuie să se ocupe direct de organizarea producției, obligațiile pe care le au, profilul acestor cadre și metodele de pregătire a lor. Considerînd că pînă la ora actuală nu avem cadre suficient de specializate pentru această problemă, că însuși economistul S. Heinman scoate în evidență experiența specialiștilor englezi, vom reda ideile mai importante, prezentate în articol, pentru a folosi ca orientare pentru cei ce vor trece la organizarea producției pe baze științifice. În acest sens cităm :

— În industria americană cadrele tehnico-inginerești sînt împărțite în persoane direct răspunzătoare cu mersul producției, în persoane răspunzătoare cu reparațiile și în proiectanți ; actualmente este răspîndită pe larg folosirea unor persoane speciale, răspunzătoare de „metodele de producție", denumite „ingineri pentru organizarea producției". „Principala lor sarcină este de a influența proiectarea, tehnologia, pregătirea și însăși mersul producției, în așa fel încît să asigure o înaltă productivitate și cheltuieli minime de producție".

— „Arhitect al productivității — așa este denumită funcția inginerului organizator al producției în raportul echipei engleze".

— „Inginerul organizator al producției trebuie să aibă o calificare specială. El trebuie să aibă destule cunoștințe tehnice pentru a înțelege posibilitățile potențiale și limitele utilajului și să știe cînd anume trebuie să apeleze la serviciul specialistului".

— Inginerului organizator al producției i se cer anumite calități personale. „El trebuie — după cum scrie echipa — să știe cum să-și transmită ideile oamenilor de toate nivelurile — de la Consiliul de administrație pînă la executanții direcți din producție. El trebuie să aibă cunoștințe economice corespunzătoare".

— În S.U.A. se spune : „Sarcina inginerului organizator al producției este aceea de a întinde o punte peste prăpastia care există între cercetări și producție ; el trebuie să se poată orienta în cercetările deja efectuate".

Organizarea științifică a producției este așa de importantă, încît în programele școlilor superioare din S.U.A., pe lîngă disciplinele tehnice, sînt considerate ca obiecte principale de studiu și „conducerea, tehnologia, relațiile economice și sociale".

— „De mare importanță pentru organizarea cît mai bună a producției este instruirea cadrelor tehnico-inginerești, fără scoaterea din producție. Schimbările în tehnica și în organizarea producției se fac cu atîta repeziciune, încît a devenit limpede că este necesară o adaptare continuă la aceste schimbări".

* * *

Aceasta este o bază de tematică lansată de Comisia Economică a Secției de Chimie de la Consiliul Central A.S.I.T. și care poate fi completată cu sugestii venite din partea inginerilor și tehnicienilor din întreprinderile industriale și organizațiile centrale ale industriei chimice. Ea va rămîne însă literă moartă dacă nu va fi dezvoltată și tratată în cazuri concrete, a căror concluzii să reprezinte într-adevăr o organizare științifică a producției, cu efecte în mărirea productivității muncii și reducerea prețului de cost.

Bibliografie

1. *S. Heinman*, Specialiștii englezi despre organizarea producției în întreprinderile industriale din S.U.A., Rev. Komunist Nr. 11. iulie 1956, traducerea română pag. 134—149.
2. *A.S.I.T. Rapoartele prezentate la al II-lea Congres al Asociației*. Prof. ing. C. Atanasiu. Organizarea științifică a producției industriale pag. 19—36.
3. *M. Florescu*, Avîntul industriei chimice, Ed. de stat pt. literatură politică, Buc. 1956 pag. 63.

DETERGENȚI DE TIP ALCHILARISULFONICI ÎN AMESTEC CU ALCOOLI SECUNDARI SULFATAȚI PORNIND DE LA BENZINE-MOTORINE DE CRACARE TERMICĂ

Ing. ST. ANASTASIU, ing. EUGENIA JELESCU, ing. SUZANA HOLCMAN, ing. RENÉE AISMAN

Într-o comunicare anterioară [1], s-au arătat primele rezultate ale cercetărilor noastre de laborator efectuate în cadrul ICECHIM în vederea obținerii detergenților de tip alchilarilsulfonici pe o cale nouă, pornindu-se de la motorinele de cracare termică. S-au putut trage următoarele concluzii :

1. Fracțiunile de cracare termică pot constitui o bună materie primă pentru obținerea detergenților de tip alchilarilsulfonici, folosind direct în procesul de alchilare aromatele și olefinele existente.

2. S-au obținut trei tipuri de produse :

a) tipul rezultat din condensarea olefinelor cu aromatele conținute în fracțiunea 180...260°C, în exces de benzen, urmată de îndepărtarea benzenului nereacționat, sulfonare, neutralizare și eliminarea nesulfonabilului ;

b) tipul rezultat din condensarea olefinelor cu aromatele conținute în fracțiunea 180...260°C fără adaos de benzen sau alte hidrocarburi aromate din afară, urmată de eliminarea excesului de olefine prin rafinarea acidă, sulfonare, neutralizare și eliminarea nesulfonabilului ;

c) un nou tip de detergent, amestec de alchilarilsulfonați și eteri alchilici sulfatați ai glicerinei, rezultat din condensarea aromatelor cu olefinele conținute în fracțiunea 180...260°C, excesul de olefine fiind transformat în procesul de sulfonare în eteri alchilici sulfatați ai glicerinei, după care a urmat neutralizarea și eliminarea nesulfonabilului.

3. Din datele comparative ale unor proprietăți superficial active (tensiune superficială și indice de spumă Stiepel în soluție de 2,5‰ conc.) ale produselor obținute și dodecilbenzen-sulfonatul de sodiu rezultă că :

a) fracțiunea de cracare aleasă conduce la produse insuficient de spumante la apă rece ;

b) faptul că proprietățile noului tip de detergent obținut, amestec de alchilarilsulfonat și eteri alchilici sulfatați ai glicerinei, sînt comparabile cu ale dodecilbenzensulfonatului de sodiu, se datorește probabil unui efect sinergetic dintre cele două tipuri de detergenți în amestec ;

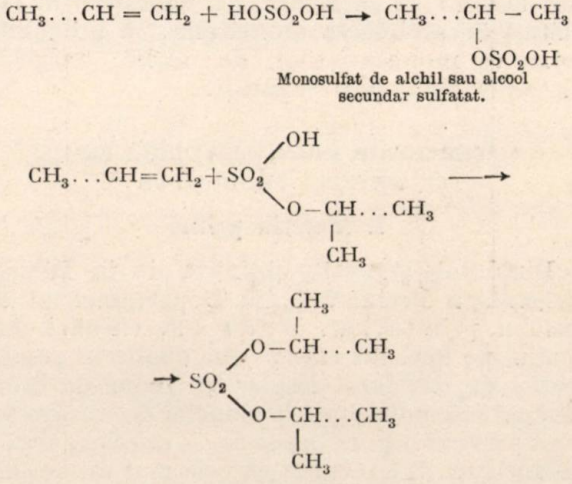
c) spre a îmbunătăți calitățile superficiale și mai ales spumarea la rece, cercetările trebuie îndreptate în sensul pornirii de la fracțiuni mai ușoare, ca de exemplu benzinele de cracare termică.

În comunicarea de față se prezintă rezultatele cercetărilor întreprinse la nivel de laborator și confirmate în semi-industrial, în vederea obținerii pe bază de benzine-motorine de cracare termică a unui nou detergent, amestec de alchilarilsulfonați și alcooli secundari sulfatați, rezultat din condensarea aromatelor și olefinelor conținute în benzină în prezența acidului sulfuric drept catalizator, o bună parte din excesul de olefine fiind transformat în însuși procesul de alchilare în monosulfați de alchili, urmat de sulfonare, purificare etc.

Ideea de a se obține acest tip de detergent a pornit pe de o parte de la faptul citat de literatură că dodecilbenzensulfonatul de sodiu și alcoolii sulfatați secundari (Teepol) în amestec prezintă în ceea ce privește puterea de spălare efecte sinergetice remarcabile [4], iar pe de altă parte pe necesitatea de a se folosi în sinteză olefinele ce nu participă în procesul de alchilare, fără adaos suplimentar de hidrocarburi aromatice sau glicerină [1].

Prin tratarea benzinei cu acid sulfuric, alături de alchilarea aromatelor cu olefinele, pentru care literatura indică o concentrație de acid de 96 — 98% și temperatură de 10... 15°C sub agitare timp de cîteva ore [1], pot avea loc însă o serie de reacții care uneori pot fi predominante, astfel :

a. Formarea sulfaților de alchil după schemele :



Sărurile alcaline ale alcoolilor secundari sulfatați cu un lanț alchilic C_8 — C_{18} au calități detergente foarte bune, iar în străinătate se cunosc sub denumirea comercială de Teepol, producîndu-se în cantități foarte mari prin sulfatarea olefinelor C_{12} — C_{18} obținute prin cracarea specială a parafinelor. Dialchilsulfații nu au calități detergente, sînt insolubili în faza acidă, în schimb sînt solubili în solvenți nepolari (respectiv faza uleioasă). Încălziți la 90...100°C cu soluție de NaOH hidrolizează trecînd în sărurile de sodiu ale alcoolilor secundari sulfatați și alcoolii corespunzători [5].

Se pare că mărirea rației acid olefină și timpi de contact scurți, respectiv 15—30 secunde, favorizează formarea monoalchilsulfaților [6]. Concentrația acidului sulfuric variază între 92—98%.

b. Alchilarea izoparafinelor cu olefine, care conform studiilor lui B i r c h și colaboratorilor [6] se realizează la temperaturi de — 10...+15°C sub agitare continuă timp de două ore cu un acid sulfuric de 97% concentrație.

c. Polimerizarea olefinelor conducînd la produse cu puncte de fierbere ridicate; I p a t i e f f și P i n e s [7] studiind acțiunea acidului sulfuric asupra unui mare număr de olefine, variind temperatura, concentrația acidului și rația acid olefină, au ajuns la următoarele concluzii:

— Cu cantități mari de acid sulfuric concentrat la 0°C olefinele dau un amestec de parafine, olefine și ciclo-olefine.

Fracțiunea cu punct de fierbere sub 250°C conține în întregime hidrocarburi saturate, olefinele și ciclo-olefinele apărînd peste această temperatură.

— La rații de acid olefine mult mai mici, produșii formați au un interval de fierbere mult mai ridicat, iar în fracțiunea cu punct de fierbere sub 250°C sînt prezente olefinele.

d. Ridicarea temperaturii datorită răcirii insuficiente sau amestecării necorespunzătoare conduce la formarea de alcooli, bioxid de sulf, sulfone, respectiv degradarea produselor și pierdere de randament.

Spre a putea produce detergentul voit, a fost necesar să se stabilească condițiile în care alături de alchilarea aromatelor, să predomine formarea monosulfaților de alchil, respectiv alcoolilor secundari sulfatați.

A. CERCETĂRI ASUPRA MATERIEI PRIME ȘI SINTEZEI PRODUȘILOR

I. Materia primă

Din datele statistice obținute de la Direcția Generală a Prelucrării din Departamentul Petrolului, prin tov. dr. D r ă g a n, căruia îi mulțumim pe această cale și din analizele sumare (curbe de distilare Engler și indici de brom) efectuate de noi asupra benzinelor de cracare termică provenienta rafinăria nr. 1, rafinăria nr. 5 și rafinăria nr. 7, a rezultat că cele mai interesante scopului sînt benzinele de cracare termică de la rafinăria nr. 7 prezentînd cel mai mare conținut de olefine, precum și constanță în fabricație.

În mod curent benzinele de cracare produse de rafineria nr. 7, spre a corespunde condițiilor de STAS, se livrează cu un început de distilare între 35 ... 40°C (stabilizate) și un final de 195 ... 200°C, însă fără greutăți tehnologice se pot produce benzine cu final de 230 ... 240°C. (Pe acestea le vom denumi, impropriu, benzine-motorine, spre a le diferența de primele).

Spre a se verifica presupunerile teoretice în sensul că regimul de cracare este hotărîtor asupra caracteristicilor produselor, s-au analizat trei benzine diferite (BC_1, BC_2 și BC_3) obținute în același regim tehnologic din loturi diferite de materie primă.

Benzinele BC_1 și BC_2 erau benzine corespunzătoare STAS final 200°C, iar BC_3 fabricată în mod special (final 225°C). Eliminarea capului de distilare pînă la 70°C (spre a nu se pierde benzenul conținut) și fracționarea pe fracțiuni înguste în vederea analizei, s-a realizat pe o coloană cu 10 talere teoretice.

Dozarea olefinelor s-a făcut prin metoda cu monoclorură de sulf [2], iar totalul aromate + olefine prin absorbție cu acid sulfuric de 96% un sfert de oră pe ghiață și jumătate de oră sub agitare la 20°C, urmată de distilarea hidrocarburilor neabsorbite pînă la punctul final al fracțiunii tratate [3], spre a se elimina hidrocarburile rezultate din polimerizare sau alchilare. Conținutul în parafine și naftene s-a determinat cu ajutorul punctelor de anilină.

Se dau mai jos rezultatele obținute:

1. Benzina BC_1 (70 ... 200°C).
   — greutatea specifică 0,7702.
   — indice brom 57.
   — curbă distilare Engler:
   inițial ... 67°C, 10 cm³ .. 85°C,
   20 cm³ ... 98°C, 30 cm³ ... 119°C,
   40 cm³ ... 127°C, 50 cm³ ... 130°C,
   60 cm³ ... 132°C, 70 cm³ ... 149°C,
   80 cm³ ... 165°C, 90 cm³ ... 189°C,
   97 cm³ ... 191°C.
   — Compoziția pe clase de hidrocarburi:
   olefine 40%
   aromate 11%
   parafine + naftene 49%.
2. Benzina BC_2 (70 ... 200°C)
   — greutate specifică 0,7714.
   — indice brom 58.
   — curbă de distilare Engler:
   inițial ... 68°C, 10 cm³ ... 87°C,
   20 cm³ ... 98°C, 30 cm³ ... 118°C,
   40 cm³ ... 125°C, 50 cm³ ... 129°C,
   60 cm³ ... 132°C, 70 cm³ ... 147°C,
   80 cm³ ... 165°C, 90 cm³ ... 188°C,
   96 cm³ ... 190°C.
   — Compoziția pe clase de hidrocarburi:
   olefine 40,5%
   aromate 11,5%
   parafine + naftene 48%.

3. Benzina BC_3 (70 ... 225°C) :
— greutate specifică 0,7739.
— indice brom 56.
— curbă de distilare Engler :

inițal ... 68°C, 10 cm³ ... 99°C,
20 cm³ ... 110°C, 30 cm³ ... 119°C,
40 cm³ ... 130°C, 50 cm³ ... 140°C,
60 cm³ ... 147°C, 70 cm³ ... 160°C,
80 cm³ ... 180°C, 90 cm³ ... 210°C,
97 cm³ ... 217°C.

Compoziția pe clase de hidrocarburi precum și natura și proporția olefinelor și aromatelor sînt arătate în tabelele 1, 2, și 3.

aromatice, iar pe de altă parte de varietatea reacțiilor ce pot avea loc mai ales în faza de alchilare, nu s-a putut urmări procesul așa cum se obișnuiește în cazul sintezei dodecilbenzenului prin fracționarea alchilatului pe o coloană de mare eficacitate.

În acest scop, menținînd constante pe de o parte factorul temperatură în faza de alchilare, iar pe de altă parte condițiile de sulfonare ale alchilatului brut, s-a adoptat următoarea tehnică de lucru :

— Se fracționează benzina pe o coloană de 10 talere teoretice prinzîndu-se fracțiunea necesară.

Tabela 1

Compoziția pe clase de hidrocarburi a benzinei-motorine de cracare termică fracțiunea 70...225°C

Fracțiunea °C	% greutate în total benzină	Parafine		Naftene		Olefine		Aromate	
		g	% greutate pe fracțiuni	g	% greutate pe fracțiuni	g	% greutate pe fracțiuni	g	% greutate pe fracțiuni
70...95	14,3	3	20,9	0,7	4,6	10,1	71	0,5	3,5
95...122	23,3	7,7	32,8	2,4	10,4	9,6	41	3,6	15,8
122...150	20,6	7,4	35,9	1,8	8,7	8,9	43,2	2,5	12,2
150...200	33,7	13,5	40,2	4,9	14,8	10,6	31,3	4,7	13,7
200...225	8,1	3,7	45,9	1,2	15	2.5	31	0,7	8,1
70...225	100	35,3		11,0		41,7		12	

Tabela 2

Natura și proporția olefinelor conținute în benzina-motorina de cracare termică fracțiunea 70...225°C

Natura olefinelor	% în greutate față de total olefine conținute	Pondere moleculară medie olefine
$C_6 - C_7$	24,2	
$C_7 - C_8$	23	
$C_8 - C_9$	21,3	119 corespunzătoare $C_8 - C_9$
$C_{10} - C_{11}$	25,4	
C_{12}	6,1	
Total $C_6 - C_{12}$	100	

Tabela 3

Natura și proporția aromatelor conținute în benzina-motorina de cracare termică fracțiunea 70...225°C

Natura aromatelor	% în greutate față de total aromate conținute	Pondere moleculară medie aromate
Benzen	4,2	
Toluen	30	111 corespunzătoare xileni, trimetilbenzeni
Xilen, etilbenzen	20,8	
Tri- și tetrametilbenzen .	39,2	
Tetra- și pentametilbenzen	5,8	
Total	100	

Din datele analitice ale celor trei benzine analizate rezultă că proporția de olefine și aromate se menține practic constantă.

II. Tehnica de lucru

Ținînd seama de complexitatea problemei legată pe de o parte de faptul că s-a lucrat pe o fracțiune largă de benzină conținînd diferite hidrocarburi parafinice, naftenice, olefinice și

— Alchilarea se realizează într-un vas de sulfonare de sticlă corespunzător, prevăzut cu răcire cu ghiață și sare și sistem de amestecare (150 rot/min) în care se introduce peste fracțiunea de benzină răcită acidul sulfuric, astfel încît temperatura să nu depășească 8 ... 10°C (introducerea durează circa o oră pentru o șarjă de 500 g benzină) notîndu-se ca timp 0 momentul în care s-a terminat introducerea acidului. Se continuă apoi post-reacția sub agitare continuă la o temperatură între 10...15°C.

La terminarea timpului de post-reacție dorit, se oprește agitarea, iar conținutul vasului se trece într-o pîlnie de separare unde se separă cele două faze : faza acidă (conținînd în principal monoalchilsulfații) și alchilatul brut.

— Din faza acidă se elimină cea mai mare parte din excesul de acid sulfuric prin diluare cu ghiață, iar apoi se neutralizează cu soluție de 20% hidroxid de sodiu, se fierbe o oră în exces alcalin spre a se hidroliza dialchilsulfații, se extrage nesulfonabilul cu eter de petrol în prezență de alcool etilic. Se determină apoi conținutul în substanță activă (care pentru ușurință o denumim „detergent I") prin extracție cu alcool absolut. Prin hidroliză sub reflux timp de trei ore cu acid clorhidric 50% se stabilește asupra „detergentului I" proporția de scindabil și nescindabil respectiv de sare de sodiu a alcoolilor secundari sulfatați și sare de sodiu a alchilarilsulfonaților precum și ponderea moleculară, prin dozarea sulfului organic.

— Alchilatul se împarte în două părți, o parte se supune sulfonării, iar cealaltă se analizează.

— Sulfonarea alchilatului se realizează cu oleum de 20% (35,6 părți oleum pentru 100 părți alchilat), introducerea oleumului făcîndu-se la temperatura de 8 ... 10°C urmată de o post-reacție la 25... 30°C timp de trei ore. La terminarea post-reacției conținutul se trece într-o pîlnie de separare unde se separă nesulfonabilul care se analizează, determinîndu-se indicele de brom și dialchilsulfații, prin hidroliză la fierbere timp de o oră cu hidroxid de potasiu alcoolic $n/2$.

— Din sulfonat se elimină cea mai mare parte de exces de acid sulfuric prin diluare cu ghiață, după care se neutralizează cu soluție NaOH de 20%, se fierbe o oră în exces alcalin spre a se hidroliza dialchilsulfații, se extrage nesulfonabilul rămas cu eter de petrol în prezență de alcool etilic. Se determină apoi conținutul de substanță activă (care o denumim „detergent II") prin extracție cu alcool absolut. Se stabilește după aceea proporția de scindabil și nescindabil, respectiv de alcooli secundari sulfatați și alchilarilsulfonați precum și ponderea moleculară prin aceleeași metode ca mai sus.

Partea de alchilat destinată analizei se fracționează pe o coloană cu 10 talere teoretice separîndu-se două fracțiuni : una cuprinzînd întreaga fracțiune de cap pînă la punctul final de distilare al benzinei luată în lucru, iar cealaltă restul, care rămîne în blaz.

În prima fracțiune se determină conținutul în olefine și conținutul în aromate, iar în cealaltă cifra de brom. Dialchilsulfații se determină pe alchilatul total.

III. Factorii urmăriți și rezultatele obținute

În cercetările efectuate accentul s-a pus pe faza alchilării, care constituie cheia procesului tehnologic necunoscut în literatura de specialitate.

Pentru obținerea alcoolilor secundari sulfatați pornind de la olefine în $C_{12} - C_{18}$, literatura indică timpi de contact foarte reduși (15 — 30 secunde) probabil spre a înlătura sau în orice caz a micșora reacțiile de polimerizare care scad randamentul și totodată conduc la produși cu ponderi moleculare prea mari, cu calități de spălare mai reduse ; pentru alchilarea aromatelor sînt necesari însă timpi de contact mult mai mari (de ordinul orelor).

În scopul de a nivela, pe cît posibil, aceste tendințe antagoniste, s-a pornit de la fracțiuni de benzine-motorine mai joase (început de distilare 70°C), astfel încît creșterea ponderii moleculare datorită polimerizării olefinelor să nu fie dăunătoare, iar baza studiului de alchilare a constituit-o influența factorului timp asupra fiecăreia dintre cele două reacții care au loc.

Verificînd unele date de literatură [8] s-a constatat că atît concentrația acidului sulfuric, cît și rația acid-olefină nu au influență hotărîtoare asupra randamentelor obținute, atîta timp cît concentrația acidului este peste 96 %, iar rația acid olefină este în jurul proporției molare. Pentru aceasta s-a lucrat la o concentrație de 96% și rație 1,1 : 1.

1. Din studiul alchilării în funcție de timp pentru un timp de post-reacție între 0 — 10 ore (tabela 4) rezultă :

a) În consumul de aromate există un prag limită, care nu poate fi depășit și care corespunde la un consum de aproximativ 65 — 70% din aromatele inițiale și timp de alchilare, respectiv de post-reacție de trei ore. În acest timp se atinge și randamentul maxim al reacției. La urmărirea timpului de alchilare, atît randamentul, cît și consumul de aromate rămîn practic constante.

b) Ponderile moleculare medii ale produșilor obținuți corespund la lanțuri alchilice mai lungi decît olefinele din benzină ; ele cresc cu timpul de alchilare. Aceasta se confirmă și pe altă cale, respectiv prin variația puterii

Tabela 4

Studiul alchilării în funcție de timp pe benzina fracțiune 70...200°C nerafinată. Raport molar H_2SO_4 : olefine = 1,1 : 1 conc. H_2SO_4 = 96%

Nr. probei	Ore post-reacție la alchilare	Conținut olefine			Conținut aromate		Detergent I produs activ în faza acidă de la alchilare			Detergent II produs activ din sulfonarea alchilatului			Total detergent obținut g/kg benzină	Dialchil sulfați în alchilat g/kg benzină	Observații
		în benzină g/kg benzină	în alchilat fracțiunea 70-200°C g/kg benzină	cifra brom în alchilat >200°C	în benzină g/kg benzină	în alchilat fracțiunea 70-200°C g/kg benzină	g/kg benzină	% scindabil AS	pondere moleculară	g/kg benzină	% scindabil AS	pondere moleculară			
0_4	0	417	140		110	78	35	78	248	186	27	320	221		
1_4	1	417	85		110	55	41	76	252	245	23	325	293		
2_4	2	417	51	Variază	110	34	47	77	287	275	20	337	322	Variază	Dialchilsulfații s-au calculat la un lanț alchilic în C_{13}
3_4	3	417	34	între	110	28	55	75	303	295	19	340	350	între	
4_4	4	417	31	3 — 5	110	29	54	—	—	297	—	—	351	18—25	
5_4	5	417	32		110	27	56	—	—	295	—	—	351		
10_4	10	417	32		110	27	54	71	310	301	17	343	350		

de spălare (fig. 1) a detergentului I, la timp de alchilare 0 și trei ore, arătînd o spălare mult mai bună la timp de trei ore.

Totodată alchilatul fracțiunea 70...200°C, la timp de post-reacție 0, arată un consum

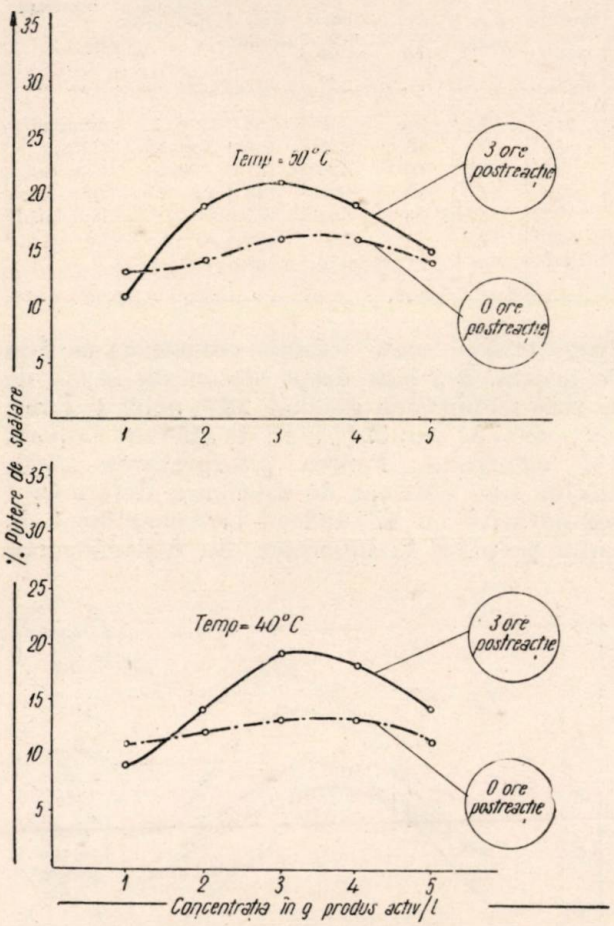


Fig. 1

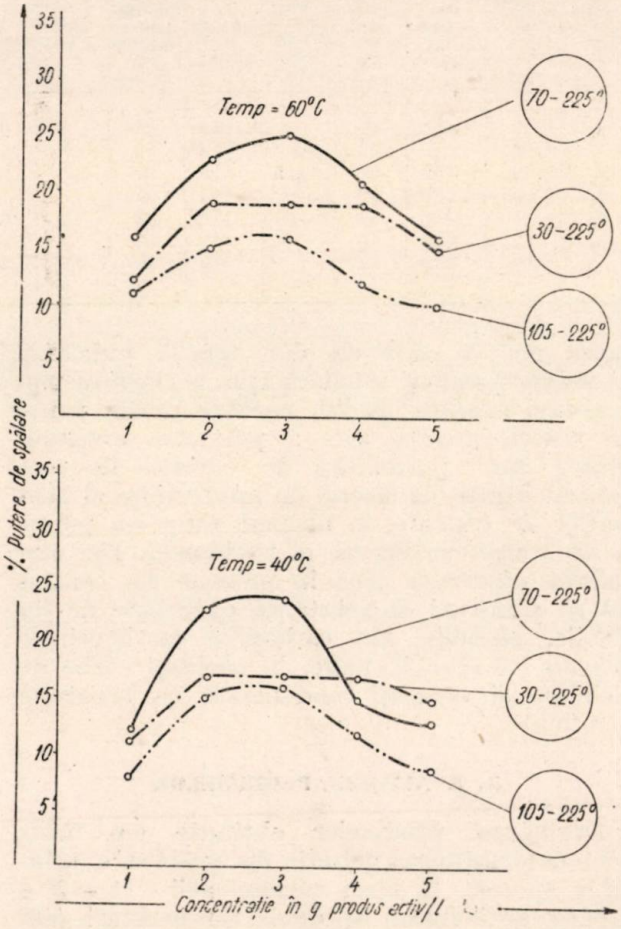


Fig. 2

de olefine mult mai mare decît cel corespunzător randamentului de sulfați alchilici și de alchil aromate. O alchilare masivă a izoparafinelor în acest timp nu este probabilă. Aceste fapte arată măsura în care au loc reacțiile de polimerizare și utilitatea lor, și totodată necesitatea alegerii unei fracțiuni mai joase de benzină.

c) Proporția de nescindabil în detergentul I crește puțin cu timpul de alchilare, ceea ce arată un început de sulfonare a hidrocarburilor alchil aromate formate chiar în condițiile alchilării.

d) Proporția de dialchilsulfați pare a nu fi influențată de timpul de alchilare.

2. Influența fracțiunii de benzină asupra calității produșilor obținuți apare din fig. 2, care arată variația puterii de spălare a detergentului II, în funcție de concentrație și temperatură.

Rezultă că fracțiunea 70...225°C este cea mai bună.

3. Constatîndu-se că produsele obținute prezintă un anumit miros specific (care mai tîrziu s-a reușit să se îndepărteze prin barbotare cu vapori) s-a crezut că s-ar datora unor eteri fenolici formați în faza de alchilare. Pentru aceste motive, spre a se îndepărta fenolii s-a rafinat benzina în prealabil cu hidroxid de sodiu. La sinteza produsului s-au obținut atunci randamente mult mai mici, fapt care a determinat reluarea întregului studiu concretizat în tabela 5.

Din compararea rezultatelor din tabelele 4 și 5 respectiv pe benzina nerafinată și rafinată, rezultă :

a) randamentele obținute pe benzina rafinată sînt de circa două ori mai mici decît pe benzina nerafinată ;

b) consumul de aromate în funcție de timp, în linii mari, se menține, în schimb consumul de olefine este mult mărit la benzina rafinată, iar randamentele mai ales la detergentul I sînt mult mai scăzute. De asemenea ponderile moleculare ale detergenților I și II sînt mai mari. Aceasta arată reacții de polimerizare mult mai puternice.

4. Deși nu este necesar să se lucreze industrial pe benzine rafinate, totuși spre a lămuri

Tabela 5

Studiul alchilării în funcţie de timp pe benzina fracţiunea 70...200°C rafinată cu NaOH. Raport molar H_2SO_4 : olefine = 1,1 : conc. H_2SO_4 = 96%

Nr. probei	Ore post-reacţie la alchilare	Conţinut olefine			Conţinut aromate		Detergent I produs activ în faza acidă de la alchilare			Detergent II produs activ din sulfonarea alchilatului			Total detergent obţinut g/kg benzină	Dialchilsulfaţi în alchilat g/kg benzină	Observaţii
		În benzină g/kg benzină	În alchilat fracţiunea 70-200°C g/kg benzină	Cifra brom în alchilat fract. >200°C	În benzină g/kg benzină	În alchilat fracţiunea 70-200°C g/kg benzină	g/kg benzină	% scindabil AS	Pondere moleculară	g/kg benzină	% scindabil AS	Pondere moleculară			
0_5	0	430	51		113	93	6	85	310	94	21	340	100		Dialchilsulfaţii s-au calculat la un lanţ alchilic C_{15}
1_5	1	430	37	Variază	113	55	8	—	325	112	18	346	120	Variază	
2_5	2	430	34		113	42	11	—	330	120	16	349	131	între	
3_5	3	430	32	între	113	39	11	—	328	137	15	350	148	8 — 10	
4_5	4	430	30	7—10	113	38	12	68	327	139	13	352	151		
5_5	5	430	30		113	38	13	—	330	138	—	355	150		
10_5	10	430	26		113	36	15	64	340	141	—	359	156		

cauza pentru care ele dau reacţii puternice de polimerizare şi totodată spre a clarifica mecanismul acestor reacţii, necesar şi din punct de vedere practic spre a prevedea eventualitatea unor posibilităţi de variaţie de randament legate de efectul de îmbătrînire al benzinelor de cracare, în ultimul timp s-a pornit la un studiu sistematic al problemei. Din cercetările efectuate pînă în prezent s-a constatat că adaosuri de substanţe oxigenate de tip fenolic, alcoolic sau carboxilic la benzinele rafinate conduc în mare, la aceleaşi curbe de alchilare şi aceleaşi randamente ca benzinele nerafinate.

B. EVALUAREA PRODUSELOR

Evaluarea produselor obţinute s-a făcut prin determinarea puterii de spălare a soluţiilor apoase, la cinci concentraţii (1 — 5 g produs activ/litru) şi două temperaturi (40° şi 60°C), în apă de conductă (10 ... 12° d. g.) la *p*H neutru. Proporţia de sulfat de sodiu în fiecare produs a fost adusă la 60% asupra produsului activ conţinut. Pentru spălare s-a folosit ca material textil pînza albită, dezapretată şi murdărită cu o suspensie de grafit coloidal într-o soluţie de ulei de parafină în benzină. Maşina de laborator de spălat a constat dintr-un agitator orizontal „du-te vino", cu viteză reglabilă, la care se fixează recipientele de spălare, respectiv patru termose, conţinînd soluţiile de spălare la temperatura dorită şi bucăţile de pînză murdărite. Prin citirea la un fotometru tip Pulfrich, în comparaţie cu o placă etalon de $BaSO_4$, a gradului de alb al pînzei după spălare (A), al pînzei murdărite (B) şi al pînzei albe înainte de murdărire (C), s-a exprimat puterea de spălare prin formula :

$$\% \text{ putere de spălare} = \frac{A - B}{C - B} \cdot 100$$

În vederea eliminării erorilor, determinările s-au efectuat în paralel, cu acelaşi produs luat drept etalon, toate valorile corectîndu-se faţă de acesta. S-a luat drept etalon un săpun de de rufe (compoziţia grăsimii 25% acizi de sonit, 20% acizi de seu, 52% acizi de grăsime de porc, 3% colofoniu). Pentru interpretarea rezultatelor s-au efectuat de asemenea determinări comparative cu un dodecil benzensulfonat de sodiu preparat în laborator din dodecilbenzen

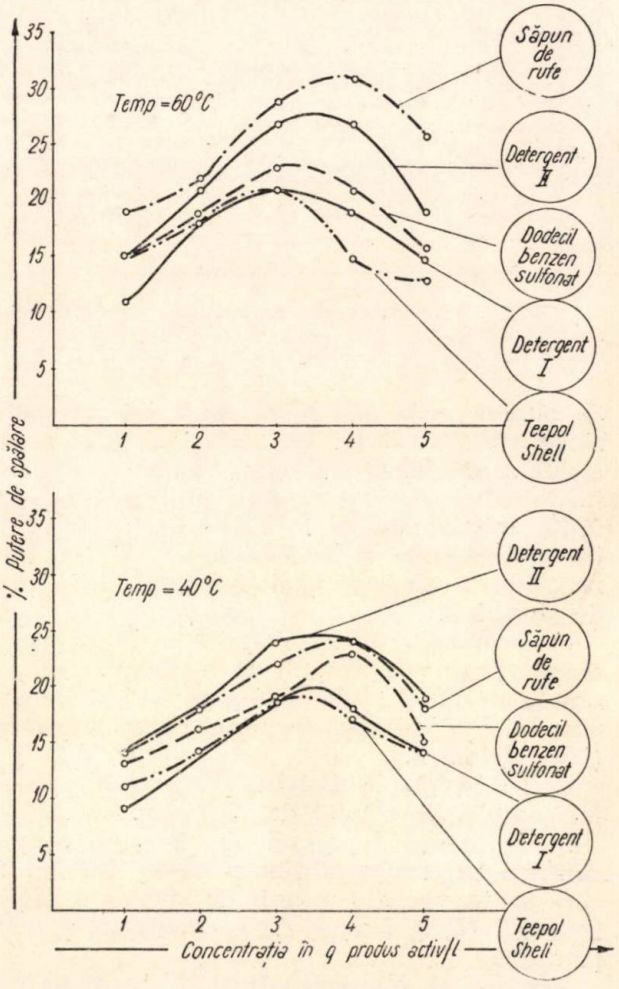


Fig. 3

provenienţă Monsanto şi cu „Teepol" provenienţă Shell Saint Gobain.

În figura 3 sînt arătate caracteristicile de spălare ale produselor obţinute. Detergentul I,

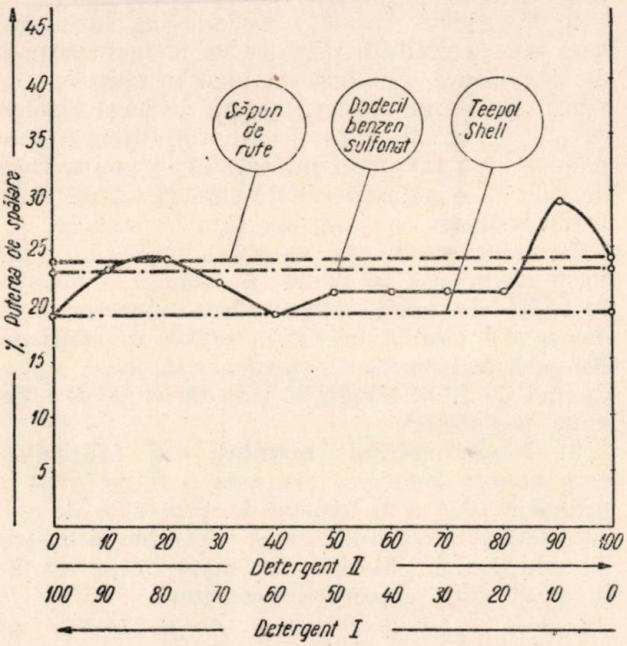


Fig. 4

tere de spălare similară cu aceea a Teepol-ului străin, atingînd aceeaşi putere maximă de spălare, la aceeaşi concentraţie critică, respectiv la 3 g produs activ/litru. Puterea de spălare maximă prezintă pentru aceste produse circa 80% din puterea de spălare a săpunului la 40°C şi 68% din puterea de spălare a săpunului la 60°C.

Detergentul II, respectiv alchilarilsulfonatul de sodiu în amestec cu alcoolii secundari sulfataţi, astfel cum rezultă din prelucrarea alchilatului, are o putere de spălare superioară dodecilbenzensulfonatului de sodiu ca atare iar la 40°C chiar superioară săpunului, deoarece atinge aceiaşi valoare maximă de spălare la o concentraţie de numai 3 g produs activ/litru faţă de 4 g/litru în cazul săpunului. Puterea de spălare maximă a detergentului II este la 40°C de 100% şi la 60°C de 86% din puterea de spălare a săpunului pe cînd dodecilbenzensulfonatul de sodiu prezintă la 40°C o putere de spălare de 96%, iar la 60°C de numai 74% din puterea de spălare a săpunului. Menţionăm că prin condiţionare puterea de spălare a acestor produse creşte considerabil, intervenind sinergismul cu adaosurile anorganice (sulfat de sodiu, fosfaţi) precum şi influenţa defloculantă a carboximetilcelulozei.

Figura 4 reprezintă variaţia puterii de spă-

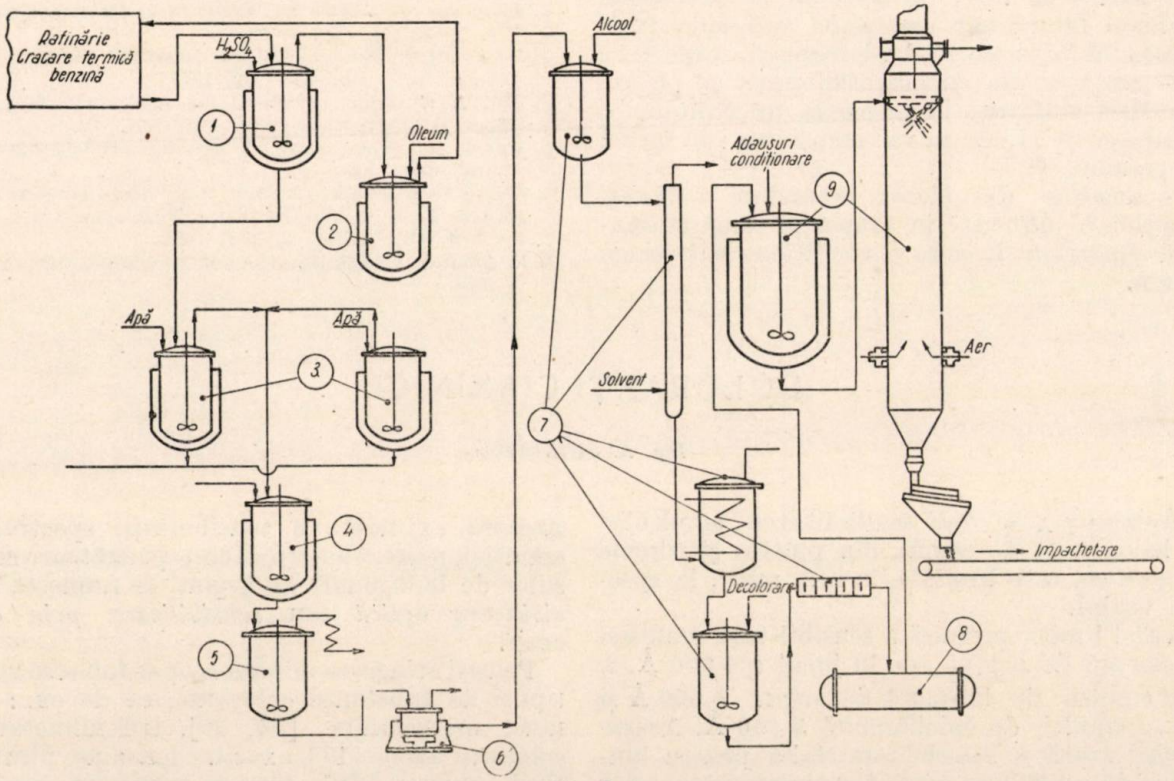


Fig. 5

respectiv alcoolii secundari sulfataţi în amestec cu alchilarilsulfonat de sodiu astfel cum rezultă din prelucrarea fazei acide, are pu-

lare a amestecului de detergent I şi II, respectiv de alcooli secundari sulfataţi şi alchilarilsulfonaţi. Se constată că se obţin două

maxime de sinergisme, unul corespunzător la un amestec de circa 80% detergent I şi 20% detergent II, iar celălalt la 90% detergent II şi 10% detergent I, ambele superioare ca valoare cu circa 20 — 25% fiecărui detergent de bază, şi ceea ce este de relevat la o valoare de $pH = 7$, spre deosebire de alchilarilsulfonaţii singuri sau de alcoolii sulfataţi care lucrează mai bine la $pH = 9 - 10$.

Pentru spălările de lînă, mătase şi fibre artificiale şi sintetice este necesar un pH cît mai aproape de neutru.

În străinătate acest deziderat se realizează mai ales prin sinergismele dintre dodecilbenzensulfonatul de sodiu şi alcoolii graşi sulfataţi.

Faptul că din fabricaţie se pot obţine direct amestecuri sinergetice optime, producînd două tipuri speciale de detergenţi, prezintă o mare importanţă practică şi economică ne mai fiind necesar să se fabrice, în mod special, alcoolii graşi sulfataţi mult mai greu de obţinut şi mult mai scumpi.

C. SCHEMA TEHNOLOGICĂ PROPUSĂ

În fig. 5 se arată schema tehnologică propusă (pe baza studiului de laborator şi ai principalilor parametri verificaţi în semi-industrial) care stă la baza proiectării ce se execută de către IPROCHIM, a fabricii de detergenţi ce urmează să intre în acest an în funcţiune.

Fluxul tehnologic este astfel conceput încît să permită fabricarea a doi detergenţi, respectiv :

— amestec de alchilarilsulfonaţi şi alcooli secundari sulfataţi în proporţia maximumului de sinergism II, ce se va condiţiona sub formă de granule, şi

— amestec de alcooli secundari sulfataţi şi alchilarilsulfonaţi în proporţia maximumului de sinergism I, ce se va condiţiona sub formă lichidă.

D. CONCLUZII

Din cercetările întreprinse rezultă că :

1. Benzinele-motorinele de cracare termică pot constitui o sursă de materie primă excelentă pentru obţinerea detergenţilor.

2. Procedeul stabilit, necunoscut în literatura de specialitate permite ca în faza actuală de dezvoltare a industriei noastre chimice, cu toată lipsa unor materii prime de bază clasice, ca alcoolii graşi, benzen, clor, tetrameri al propilenei şi cu investiţii minime să se poată trece imediat la o industrie de detergenţi ieftini rivalizînd calitativ cu produsele similare străine.

În felul acesta se va putea lichida în scurt timp rămînerea în urmă a economiei noastre în acest domeniu, asigurîndu-se necesarul de detergenţi pentru industria textilă în continuă dezvoltare datorită creşterii vertiginoase a producţiei de fibre sintetice, precum şi pentru nevoile populaţiei.

3. Nesulfonabilul rezultat din fabricaţie, care pentru moment urmează a fi returnat în rafinărie spre a fi utilizat în procesele de cracare termică, considerăm că poate primi o serie de valorificări chimice de mare importanţă; în acest sens cercetările continuă.

Lucrarea a fost înregistrată la Direcţia Invenţii sub nr. 100565/25 ianuarie 1957.

Bibliografie

1. *Anastasiu St., Jelescu E., Weissberg A,* Revista de Chimie 5, 1956, pag. 283 — 290.
2. *Isaguliant şi Egorova,* Chimia petrolului (Îndreptar de laborator), pag. 90 — 92, 1949.
3. *Debie N. C,* Chimia petrolului, vol. I, pag. 260—261, 1951.
4. *Stüpel H.,* Fette und Seifen, 53, 627, 1951.
5. *Stüpel H.,* Synthetische Wasch-und Reinigungsmittel pag. 148, 1954.
6. *Iuskup G. şi Mussard A.,* Ind. Eng. Chem. ianuarie 1955. *Martens K. H.,* Seifen Öle, Fette, Wachse, nr. 3 şi 4, 1953.
7. * * * J. Org. chem. 1, 464, 1936.
8. *K. Lindner,* Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe pag. 371, 1954.

COLORANŢI CIANINICI

Ing. A. SPILIADIS

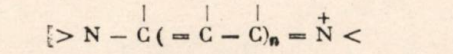
Absorbţia şi deci sensibilitatea emulsiilor de halogenuri de argint, din plăcile şi filmele fotografice, este limitată, în linii mari, la spectrul vizibil.

Astfel limita practică a sensibilităţii emulsiei de clorură de argint este în jurul a 4 000 Å, a unei emulsii de bromură de argint 5 000 Å şi a unei emulsii de iodobromură 5 400 Å. Aceste emulsii arată o sensibilitate slabă pentru lungimile de undă mai mari. Sensibilitatea acestor emulsii, poate fi extinsă peste întregul domeniu spectral vizibil şi dincolo în infraroşu, pînă la aproximativ 13 000 Å, prin folosirea unor *substanţe sensibilizatoare* din clasa coloranţilor. Această extindere a sensibilităţii spectrale a emulsiei, peste cea normal corespunzătoare emulsiilor de halogenuri de argint, se numeşte *sensibilizare optică* sau *sensibilizare prin coloranţi.*

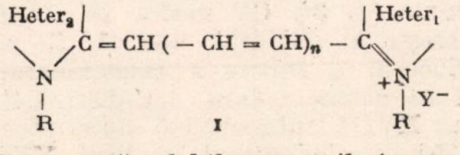
Pentru atingerea acestui scop se folosesc multe tipuri de substanţe colorante, ca de ex. : cianine, merocianine, [34, 39], trifenilmetanice, coloranţi azoici [13], oxazine, fenazine, piranine [24], oxonoli [45], fiecare acţionînd ca sensibilizator optic într-un anumit domeniu spectral şi în condiţii propice. O primă poziţie în această gamă, ca importanţă practică, o ocupă *coloranţii cianinici.*

Coloranții cianinici fac parte din marea familie a coloranților polimetinici. Dat fiind proprietățile sensibilizatoare deosebite pe care le au pentru plăcile și filmele fotografice, proprietăți foarte utile în multe domenii, această categorie de coloranți a fost extrem de studiată, cunoscînd o varietate enormă de metode de preparare și de produse finite. În cele ce urmează vom trece în revistă principalele categorii din această clasă punînd accentul, în deosebi pe: nomenclatură, structură, metode de preparare, proprietăți fizice (maximum de sensibilizare, maximum de absorbție, solubilități, etc.) Vom aminti în treacăt și despre sensibilizatorii care nu depășesc domeniul spectral vizibil, numai pentru a se înțelege mai bine clasificarea făcută și vom accentua îndeosebi asupra celor care trec în infraroșu cu puterea de sensibilizare.

Am amintit mai sus înrudirea strînsă dintre coloranții cianinici și polimetinici. Putem formula coloranții polimetinici prin formula generală:



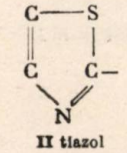
Ca și aceștia, coloranții cianinici conțin un sistem polienic compus dintr-un număr impar de grupe metinice, cuprins între două grupe auxocrome, identice sau diferite, reprezentate prin nuclee heterociclice. S-ar putea formula structura coloranților cianinici prin formula generală I:



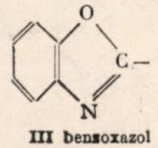
I

unde R = grupă alchil sau aril (care pot fi identice sau diferite), n = 1, 2, 3, etc; Y^- este anionul care poate fi Cl^-, Br^-, I^-, $H_3C-C_6H_4-SO_3^-$, ClO_4^-, $Heter_1$ și $Heter_2$ sînt nuclee heterociclice. Unul din atomii de azot este cvaternar. Datorită numărului impar de grupe metinice caracterul cvaternar poate aparține oricăreia din cele două grupe auxocrome.

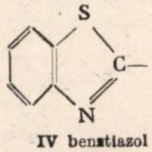
Nucleele heterociclice pot fi reprezentate prin derivați ai chinolinei, sau prin alte nuclee heterociclice, dintre care mai importante sînt:



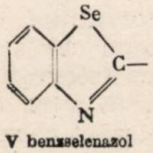
II tiazol



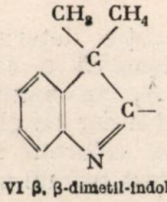
III benzoxazol



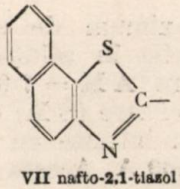
IV benztiazol



V benzselenazol



VI β, β-dimetil-indolenin



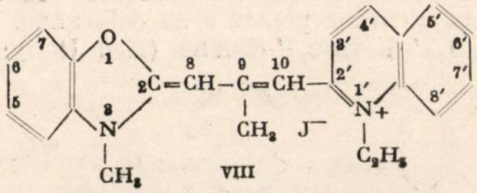
VII nafto-2,1-tiazol

În cazul cînd conform formulei I, n ia diverse valori (1, 2, 3, etc), numărul grupelor vinilenice crește și seria de compuși care ia naștere astfel se consideră a fi o serie *„vinilen homologă"*. Fiecare membru al unei astfel de serii diferă de ceilalți doi învecinați printr-o grupă vinilen.

Dacă $n = 0$, între nucleele heterociclice este o singură grupă metinică și colorantul face parte din categoria *cianine simple* sau *monometinice*; dacă $n = 1$, apar trei grupe metinice între nuclee și clasa poartă numele de *coloranți trimetinici* sau *carbocianinici*; cînd $n = 2$ sau mai mare ca 2, deci numărul grupelor metinice crește peste 5, apare clasa *policarbocianinelor*. Astfel pentru $n = 2$ (cinci grupe metinice) avem categoria *dicarbocianine* (pentametine) pentru $n = 3$ (șapte grupe metinice) apar *tricarbocianinele* (*heptametine*), *tetracarbocianine* (*nonametine*) pentru $n = 4$, *pentacarbocianine* (*undecametine*) pentru $n = 5$.

Pentrucă inițial s-au folosit numai derivați ai chinolinei pentru sinteza cianinelor, nu s-a mai simțit nevoia să se indice natura heterociclului. Mai tîrziu s-a indicat doar poziția în care se leagă lanțul conjugat de cele două nuclee. Astfel legătura la pozițiile 4 ale chinolinei, dau produsul numit simplu 4,4′ - *cianină*. În mod similar termenul vechi de *izocianină* se referă la ceea ce numim azi 2,4′ - cianină, iar numirea veche de *pseudoizocianină* (sau *pseudocianină*) corespunde actualei 2,2′ -*cianină*.

Cînd se înlocuește nucleul chinolinic cu cel benztiazolic, benzoxazolic sau benzselenazolic se folosește termenul de „tia"—, „oxa"—, sau „selena"— pentru a indica respectivii heterocicli [6]. În cazul folosirii acestor heterocicli nu se mai indică poziția de legătură a lanțului conjugat. Dacă colorantul este compus dintr-un heterociclu chinolinic și unul diferit de exemplu benzoxazolic, se va indica poziția de legătură a lanțului conjugat numai la cel chinolinic. Numele de „cianină" „carbocianină" „dicarbocianină", etc, indică numărul grupelor vinilenice. Deci conform celor de mai sus colorantul următor VIII se va numi:



VIII

Iodura 1′-etil-3,9-dimetil-oxa-2′-carbocianinei

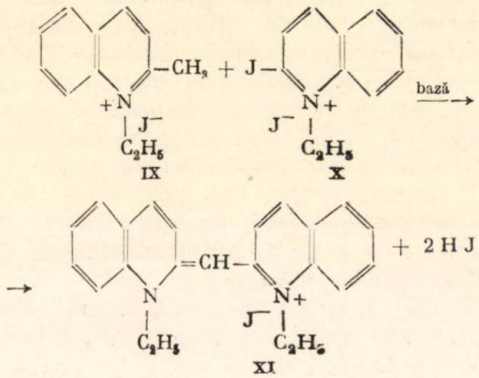
Iată principalele categorii de coloranți cianinici.

1. Cianine simple sau monometine [25, 38].

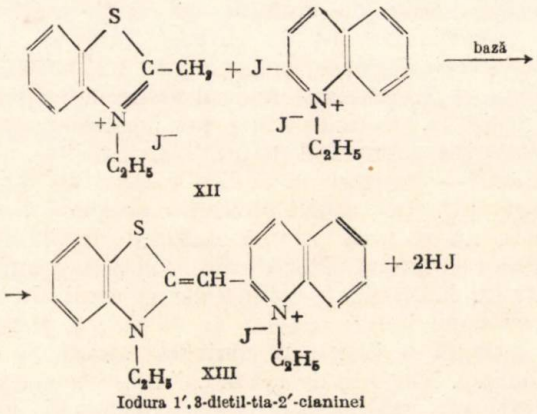
In formarea coloranților mono-, tri- și polimetinici, un rol foarte important îl are reactivitatea grupei metil, ca de exemplu grupa

metil a sărurilor cvaternare ale chinaldinei (2-metil-chinolină), lepidinei (4-metil-chinolină), 2-metil-benztiazolului, etc.

Astfel [7] iodetilatul chinaldinei **IX** poate fi condensat cu iodetilatul 2-iod-chinolinei **X** în prezenţa unui agent de condensare bazic pentru a forma o ***cianină simplă* XI**. Iniţial s-a folosit ca agent de condensare hidroxidul de potasiu [5], dovedindu-se mai tîrziu că trietilamina şi carbonaţii alcalini sînt superiori.

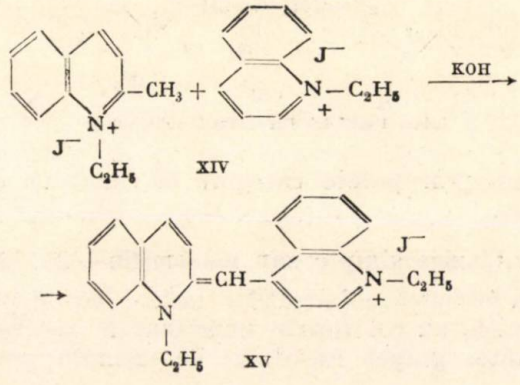


Dacă în reacţia de mai sus se înlocueşte iodetilatul chinaldinei cu iodetilatul 2 metil-benztiazolului **XII**, se obţine o ***cianină asimetrică* XIII**:



Iodura 1',3-dietil-tia-2'-cianinei

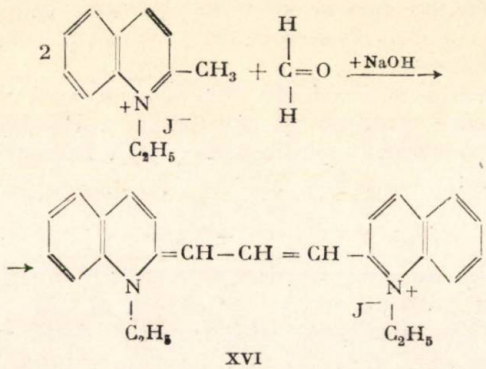
Pentru obţinerea „izocianinelor" se condenseazâ o sare cvaternară ca de exemplu iodetilatul chinaldinei cu iodetilatul chinolinei **XIV**, în prezenţa alcalilor pentru a da colorantul **XV**, iodura **1,1'-dietil-2,4'-cianinei (Etil Red)**:



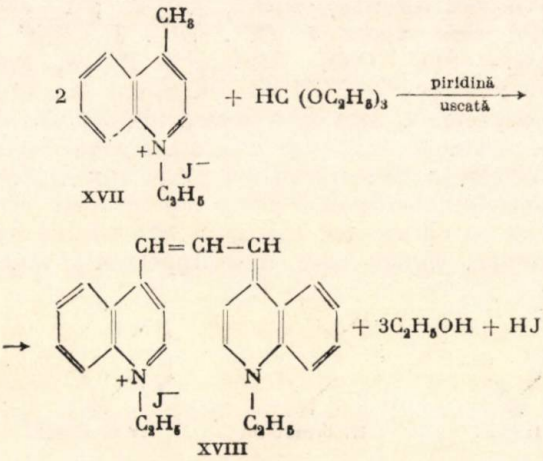
Are maximum de absorbţie, determinat în soluţie alcoolică, la 5 200 şi 5 600 Å şi maximum de sensibilizare la 5 200 şi 5 700 Å.

2. **Carbocianine sau trimetine** [16, 18, 26, 27, 29, 33, 36, 37, 42, 43].

a) Primul colorant din această categorie, pinacianolul **XVI**, a fost preparat [2] în 1905 prin condensarea iodetilatului chinaldinei cu iodetilatul de chinolină şi cu formaldehidă în prezenţa alcalilor. Sarea cvaternară a chinolinei nu ia parte directă în reacţie ci are rolul de agent blînd de oxidare, mărind randamentul. Maximum de sensibilizare este la 5 700 şi 6 600 Å, iar maximum de absorbţie la 5 600 şi 6100 Å.



b) Metoda cea mai utilizată pentru prepararea carbocianinelor simetrice foloseşte ortoformiatul de etil, pentru obţinerea lanţului carbocianinic [1, 3]. Ca mediu de condensare se foloseşte fie anhidrida acetică, fie piridină, care duce la o mărire a randamentului [4]. Astfel se obţine iodura 1,1'-dietil-4,4'-carbocianinei **XVIII** (rubrocianină sau criptocianină) [32, 35] din iodetilatul lepidinei **XVII**:



Maximum de absorbţie determinat spectrografic în soluţie alcoolică a colorantului dă cifra **A M = 7 050 Å**, iar maximum de sensibilizare (S M) determinat pe plăci fotografice sensibilizate cu acest colorant arată cifra de **7 500 A**. Acesta a fost primul colorant care a

ajuns cu banda de sensibilizare spectrală pînă în marginea domeniului infraroşu.

La prepararea acestui colorant rezultă şi un alt colorant ca produs secundar — *neocianina* (vezi pct. 6). Dacă se utilizează în condensare în locul iodetilatului lepidinei, etil-*p*-toluensulfonatul lepidinei, randamentul în rubrocianină scade de la 42% la 7%, iar în neocianină creşte de la 17% la 26%.

Rubrocianina este stabilă. Ea poate fi adăugată la o emulsie, în timpul fabricării, aşa că plăcile şi filmele sensibilizate cu ea pot fi comercializate.

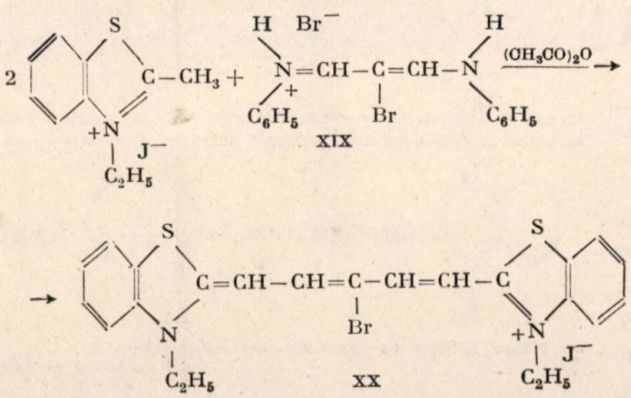
Se pot face uşor cu ea fotografii ale spectrului la 8 000 Å şi a fost folosită mult timp pentru pătrundere în ceaţă şi la fotografiile aeriene.

Inlocuindu-se ortoformiatul de etil cu ortoacetatul de etil se obţin carbocianine cu un substituent la atomul de carbon centra [8]. Utilizînd etil-*p*-toluen-sulfonatul 2 metilbenztiazolului în condensare, randamentul creşte de la 4% la 14%.

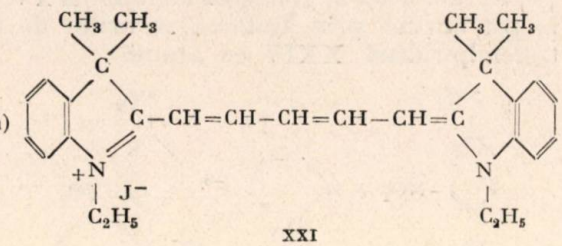
De asemenea, adăugarea trietilaminei sau piperidinei la piridină ridică randamentul la 56%. Utilizînd ortoesterii acizilor superiori acidului acetic, ca de exemplu: acid propionic, *n*-butiric, *n*-valerianic, *n*-capronic, izo-capronic, fenilacetic, fenoxiacetic, benzoic, se pot obţine variate grupări la atomul de carbon central al lanţului.

3. **Dicarbocianine sau pentametinice** [17, 20, 21, 24].

Coloranţii de tipul acesta **XX**, iodura 10-brom-3,3′-dietil-tiadicarbocianinei, cu un substituent la atomul de carbon central, se prepară [11] prin condensarea iodetilatului 2-metil benztiazolului cu sărurile substituite în lanţ ale β-anilino-acrolein-anilului **XIX**:

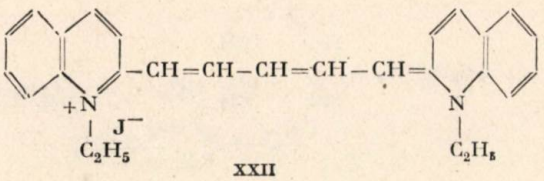


Dăm mai jos trei exemple de coloranţi din această categorie pentru a se vedea cum variază maximum de sensibilizare cu natura heterociclului şi cu poziţia de legătură a lanţului conjugat la nucleu:



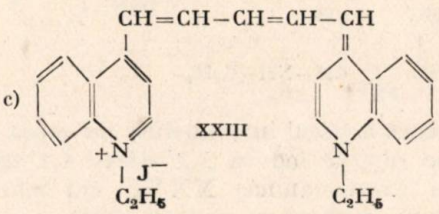
XXI

SM = 7 100 Å AM = 6 600 Å



XXII

SM = 7 500 Å AM = 7 100 Å



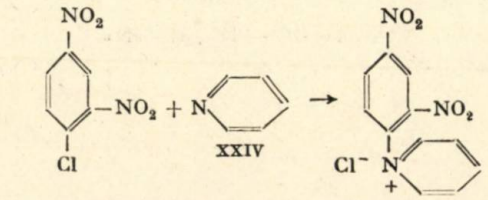
SM = 8 500 Å

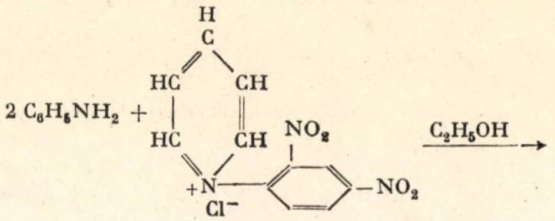
Se poate observa cum un colorant pentametinic **XXII** are acelaşi SM = 7 500 Å ca şi colorantul trimetinic rubrocianină. Aceasta pentru motivul că la ultimul, nucleul heterociclic este lepidinic, iar poziţia de legătură este în 4,4′. Din exemplul **XXIII** se vede de asemenea că nucleul lepidinic şi legătura în 4,4′, dă cele mai frumoase rezultate. Deşi coloranţii pentametinici au bandă de sensibilizare destul de întinsă (8 500 Å) totuşi nu sînt recomandabili pentru că au maximum de absorbţie foarte apropiat de vizibil.

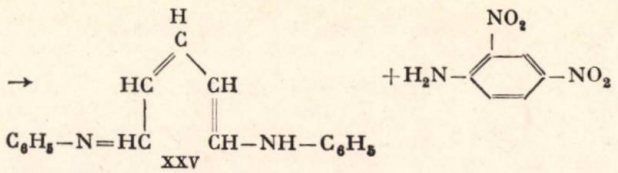
Dintre coloranţii carbocianinici şi dicarbocianinici singurul care a prezentat importanţă pentru practica fotografică în infraroşu (însă foarte slab) este rubrocianina, a cărei bandă de sensibilizare pătrunde foarte puţin în infraroşu. Ceilalţi coloranţi din aceste două categorii nu interesează din punctul nostru de vedere. Ei sînt foarte ceruţi pentru sensibilizarea plăcilor şi filmelor fotografice utilizate în domeniul vizibil, dar prezenţa lor în plăcile care urmează să fie sensibilizate pentru infraroşu, este nedorită, pentru că exercită o acţiune de desensibilizare.

4) **Tricarbocianine sau heptametine.** [19].

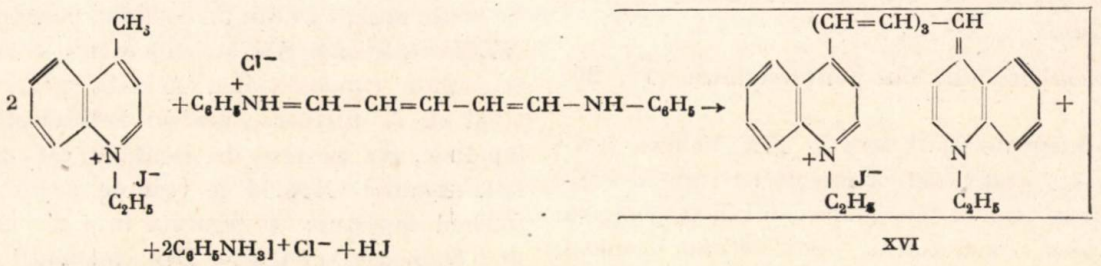
Lanţul de 5 atomi de carbon este furnizat [6] de derivaţi ai glutaconaldehidei **XXV**, care se pot obţine prin tratarea sărurilor de dinitrofenilpiridină **XXIV** cu amină:







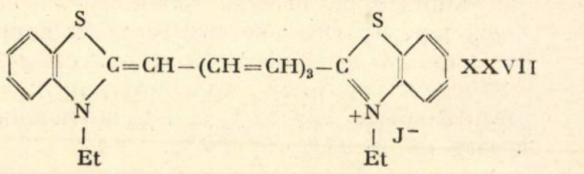
Prin tratarea acestui intermediar cu sarea cvaternară se obţine iodura 1,1′-dietil-4,4′-tricarbocianinei (xenocianină) **XXVI**, cel mai important reprezentant al acestei serii:



Bazele organice ca piperidina sau trietilamina [22] aduc o importantă ameliorare a randamentului. Maximum de absorbţie în banda xenocianinei are două valori importante: la 8 300 Å şi la 9 300 Å. De asemenea, în banda de sensibilizare sînt două maxime: la 8 500 Å şi la 9 500 Å. Este unul dintre coloranţii utilizaţi mult în practica fotografierii în infraroşu, permiţînd fotografierea în întuneric, cu un timp de expunere minim. Valoarea lui este datorită atît deplasării benzilor către lungimi de undă mai mari, cît şi faptului că nu este atît de delicat în manevrare ca cei tetra-şi pentacarbocianinici. Cu xenocianină s-a fotografiat uşor spectrul între 9 000 şi 11 000 Å. In afară de xenocianină vom mai da cîteva exemple, care ne vor permite să interpretăm constantele fizice în funcţie de structura moleculei.

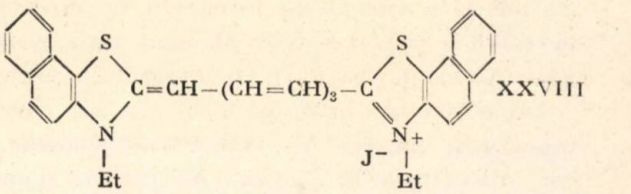
Astfel:

a) iodura 3,3′-dietil-tiatricarbocianinei XXVII ... AM = 7 650 Å



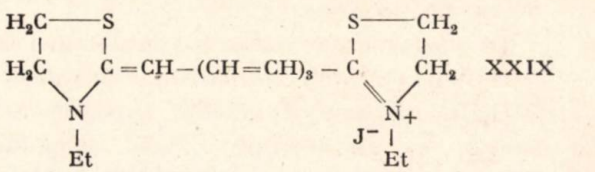
b) iodura 3,3′-dimetil-tiatricarbocianinei ... AM = 7 600 Å

c) iodura 3,3′-dietil-6,7,6′,7′-dibenztiatricarbocianinei XXVIII... AM = 7 945 Å



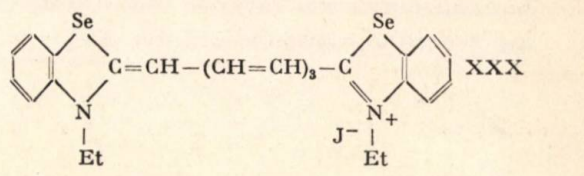
d) iodura 3,3′-dimetil-6,7,6′,7′-dibenztiatricarbocianinei ... AM = 7 850 Å

e) iodura 3,3′-dietil-tiazolino-tricarbocianinei XXIX ... AM = 6 450 Å



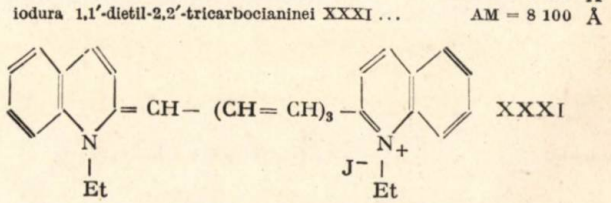
f) iodura 3,3′-dimetil-tiazolino-tricarbocianinei ... AM = 6 450 Å

g) iodura 3,3′-dietil-seleno-tricarbocianinei XXX ... AM = 7 700 Å



h) iodura 3,3′-dimetil-seleno-tricarbocianinei ... AM = 7 700 Å

k) iodura 1,1′-dietil-2,2′-tricarbocianinei XXXI ... AM = 8 100 Å



m) iodura 1,1′-dietil-4,4′-tricarbocianinei (xenocianinei)... AM = 8 300 Å şi 9 300 Å

Se remarcă faptul că înlocuirea grupelor etil cu metil la nucleul heterociclic, atrage după sine o foarte mică decalare a bandei către vizibil cu 0—100 Å. Rolul naturii heterociclului se

poate vedea foarte bine dacă se înlocuește nucleul benztiazolic (*a* și *b*) cu nucleul naftotiazolic. Aceasta duce la o deplasare a maximului de absorbție către infraroșu cu aproximativ 300 Å. In schimb introducerea nucleului tiazolinic determină o scădere a absorbției cu 1 200 Å — 1 500 Å. Nucleul selenazolic prezintă aproximativ același maxim ca cel benztiazolic. Introducerea heterociclului lepidinic dă rezultatele cele mai bune. In fine este interesant rolul poziției de legătură al lanțului conjugat la heterociclu. Colorantul (*k*) are o absorbție cu 200 Å mai mică decît xenocianina.

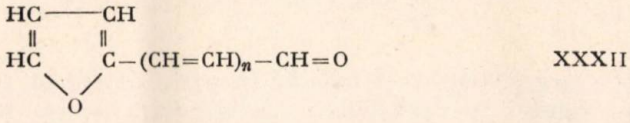
5) **Tetra- și penta- carbocianine (Nonametine și undecametine)** [14, 15].

Sînt sensibilizatori care pătrund cu puterea de sensibilizare, mult mai adînc, în domeniul infraroșu, dar sînt mult mai instabili ca ceilalți, necesitînd precauții speciale în preparare, prelucrare și utilizare.

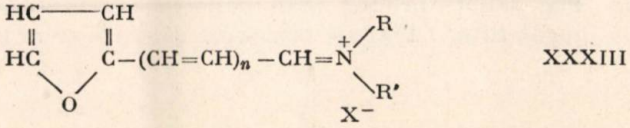
Pentru obținerea acestor coloranți, trebuie preparați intermediari care să conțină lanțul de 7 sau 9 atomi de carbon.

Aceștia condensați cu etil-*p*-toluen -sulfonatul 2-metil-benzen-tiazolului dau colorantul finit cu 9 sau 11 atomi de carbon în lanțul conjugat.

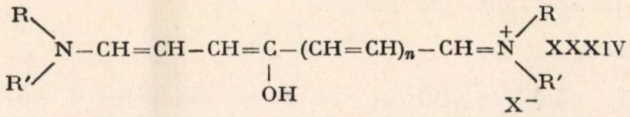
Intermediarii se prepară condensînd diverse aldehide ale furanului cu amine aromatice în prezența acizilor:



XXXII

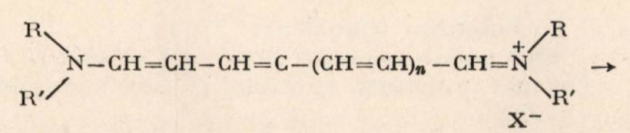


XXXIII



XXXIV

Formula XXXII reprezintă derivații aldehidici ai furanului mono-sau poli-vinilenici. Aceștia condensați cu un mol de amină dau produși de tipul XXXIII, iar cu 2 moli de amine dau produșii XXXIV, cu deschiderea heterociclului. Acesta din urmă este tipul de intermediar care condensat cu etil-*p*-toluen-sulfonatul 2-metil-benz-tiazolului dă colorantul finit după schema:



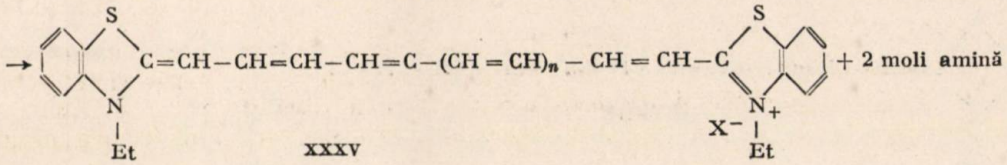
Dacă $n = 1$, se obțin tetra-carbocianine, iar la $n = 2$, penta-carbocianine. Revenind la formula XXXII, pentru $n = 1$, avem furfuracroleina, pentru $n = 2$, avem 5-(α-furil)-pentadienal-1, pentru $n = 3$, avem 7-(α-furil)-heptatrien-al-1. Bazele Schiff sau azometinele de tipul XXXIII sînt cu atît mai stabile cu cît este mai mare valoare alui *n* în lanțul vinilenic. Pentru obținerea percloraților, se dizolvă bazele Schiff rezultate din aldehidă și amină (1 :1 moli) în puțin etanol și se introduce în această soluție, o soluție de acid percloric în etanol. Precipită percloratul ($X^- = ClO_4^-$) destul de stabil. Culoarea acestor perclorați variază de la galben la violet pe măsură ce crește *n*. In formă pură se obțin prin recristalizare din acid acetic glacial, benzină, ligroină și etanol.

Produșii de tipul XXXIV se numesc coloranți *furan - polimetinici*. Pentru preparare se dizolvă amestecul de aldehidă și amină (1 : 2 moli) în puțin metanol și se tratează cu soluție alcoolică de acid percloric. În felul acesta se precipită colorantul furan-polimetinic sub formă de perclorat ($X^- = ClO_4^-$). Recristalizarea se face din acetonă, acid acetic glacial, benzină, etanol, toluen. Operația se execută la temperatură joasă (— 20°).

Componenta carbonilică utilizată în sinteza produșilor de tipul XXXIII și XXXIV poate fi reprezentată prin diversele aldehide ale furanului, iar ca amină se poate folosi: anilina, *p*-anisidina, tetrahidrochinolina, tetrahidro-*p*-toluchinolina, dihidro - α - metil-indolul, etc. Produșii de tipul XXXIV se pot obține fie acilați [10], fie neacilați la grupa hidroxil. Sinteza lor este delicată, trebuind să fie efectuată la temperaturi joase (—20°). Răcirea se face cu zăpadă de CO_2. Acetilarea se poate face cu anhidridă acetică la cald, sau în soluție de piridină la rece, sau cu clorură de acetil la rece. Aceste substanțe sînt destul de stabile în stare foarte pură și uscate. Acetilarea are ca scop stabilizarea produsului. Colorantul final, cianinic, care se va obține din coloranții furan-polimetinici și sărurile cvaternare de tipul XXXV, păstrează mai departe grupa acetil. Condensarea aceasta dintre colorantul furan-polimetinic și sarea cvaternară trebuie efectuată în soluție alcoolică și în prezența piperidinei, sau în anhidridă acetică cu acetat de sodiu topit ca agent de condensare. Reacția are loc deobicei la temperatura camerei.

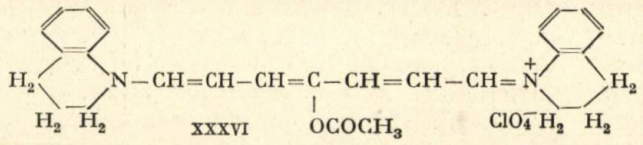
Un exemplu care ilustrează cele de mai sus este următorul:

Din furfuracroleină cu tetrahidrochinolină se obține produsul XXXVI, percloratul 4-acetoxi-



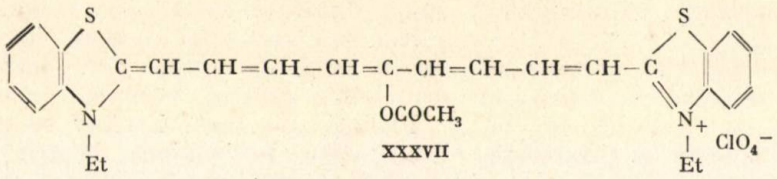
XXXV

3, 5-heptadien-1, 7-dial-ditetrahidrochinolinei (colorant furan-polimetinic intermediar):



XXXVI

Acesta condensat cu etil-*p*-toluensulfonatul 2-metil-benztiazolului dă colorantul finit tetracarbocianinic cu un lanț de 9 atomi de carbon, percloratul 12-acetoxi-3,3′-dietil-tiatetracarbocianinei XXXVII:

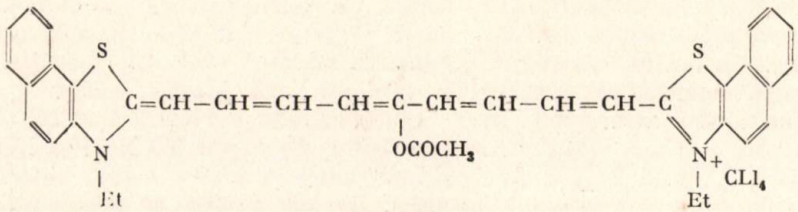


XXXVII

AM = 9 400 Å

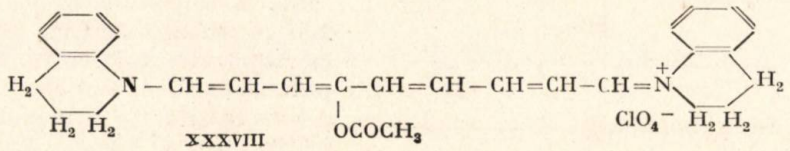
SM = 10 000 Å

Condensat cu naftotiazol dă percloratul 12-acetoxi-3,3′-dietil-6,7, 6′, 7′-dibenzo-tiatetracarbocianinei, formulat mai jos:



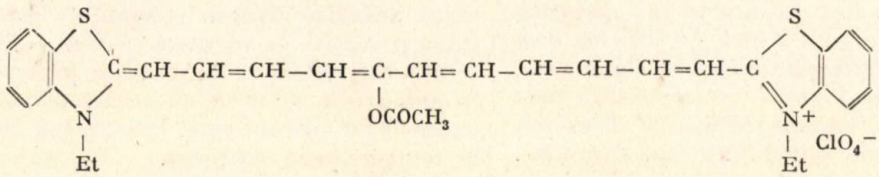
AM = 9 600 Å.

În același mod, din 5- (α - furil) -pentadienal-1 cu tetrahidro-chinolină se obține colorantul furan-polimetinic intermediar XXXVIII, percloratul 4-acetoxi-3, 5, 7, -nonatrien -1,9-dial-ditetrahidrochinolinei:



XXXVIII

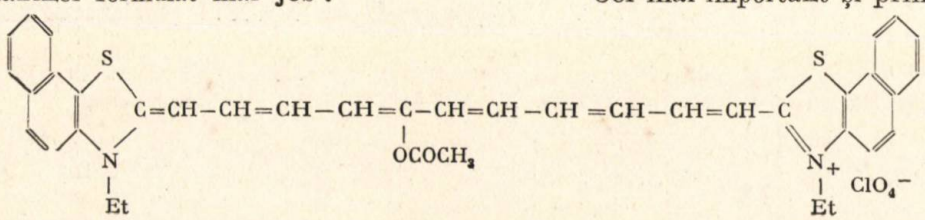
Acesta condensat cu aceeași sare cvaternară dă colorantul pentacarbocianinic XXXIX, percloratul 12-acetoxi-3,3′-dietiltiapenta-carbocianinei:



XXXIX

AM = 10 500 Å.

Condensat cu naftotiazol dă percloratul 12-acetoxi-3,3′-dietil-6,7,6′, 7′-dibenzo-tiapentacarbocianinei formulat mai jos:



AM = 10 900 Å.

Colorantul XXXVII are un maxim de absorbție puternic la 9 400 Å, și o întindere a bandei de la 7 600—10 000 Å. Colorantul pentacarbocianinic este mai puternic avînd un maxim al bandei de absorbție la 10 500 Å. Se mai pot prepara tetra-și penta-carbocianine la care heterociclul este reprezentat prin metil-α- naftotiazol (cele două exemple de mai sus). Se vede că maximum de absorbție crește cu 200—400 Å.

Cu excepția lui XXXVII toate tetra- și în special pentacarbocianinele arătate mai sus sînt dificil de preparat în stare pură. În unele cazuri din cauza instabilității nu pot fi recristalizate, pierderea de material fiind foarte mare. Bandele de absorbție sînt pe interval larg (7 600 — 10 000 Å) în parte, datorită prezenței în moleculă a carbocianinelor cu lanț mai scurt, produs prin ruperea lanțului conjugat lung. Trebuie remarcat că utilizarea plăcilor sensibilizate cu acești coloranți a pus în evidență, în fotografierea spectrului gazelor rare, cîteva sute de linii noi dincolo de 13 000 Å.

6) **Coloranți trinucleari** [23, 44].

Sînt puțini coloranți în această clasă [5, 12]. Cel mai important și primul cu care s-au făcut

fotografieri în infraroşu, este neocianina [9], descoperită de Clark ca un produs secundar la prepararea 4,4'-carbocianinei (rubrocianina). Maximum de absorbție pentru acest colorant este la 7 750 Å. Maximum de sensibilizare se află la aproximativ 8 200 Å. Acesta este primul colorant folosit cu succes în practica fotografierii în ceață la distanțe mari. Are avantajul de a fi mult mai stabil decît tri-, tetra,- şi pentacarbocianine, atît ca atare cît şi în plăci. Este dificilă obținerea lui în stare pură, liber de rubrocianină. Urme din aceasta îi diminuează puterea sensibilizatoare.

În fabricație rezultă cu maximum de puritate la un randament foarte mic. Prin hipersensibilizarea neocianinei cu amoniac se poate fotografia bine spectrul peste 10 000 Å.

Din cele arătate pînă acum se poate conchide că, pentru fotografierea în infraroşu prezintă importanță, la ora actuală, numai următoarele tipuri de coloranți:

a) Coloranți trinucleari tip neocianină.
b) Coloranți heptametinici tip xenocianină.
c) Coloranți nonametinici cu heterociclu metil-benztiazolic.
d) Coloranți undecametinici cu heterociclu metil-benz-tiazolic, cu şi fără rest acetil

la atomul de carbon al lanțului conjugat.

Prin fotografierea directă s-a ajuns pînă azi la 13 500 Å, iar prin metode speciale pînă la 20 000 Å. Trebuie ținut seama însă de faptul că deja peste 13 500 Å, există radiații secundare în spațiul înconjurător, al căror efect nu poate fi neglijat nici la temperatura camerii. Modul de lucru la aceste lungimi de undă (prepararea sensibilizatorilor, procesul de sensibilizare, manevrarea plăcii sensibilizate, etc) devine foarte dificil.

Aplicațiile ştiințifice şi tehnice ale fotografierii în infraroşu sînt multiple [30, 31, 40, 41].

Vom aminti cîteva:

1) În industria textilă pentru controlul calității colorării, datorită selectivității peliculelor sensibilizate, atît la nuanțele culorii, cît şi la natura colorantului.

2) Pentru precizarea originalității picturilor de mare valoare, chiar în cazurile în care specialişti mari se pot înşela.

3) În criminalogie şi justiție pentru depistarea falsurilor şi reconstituirea textelor şterse sau arse.

4) În medicină, transparența pielii în infraroşu permite să se studieze sistemul venos şi serveşte la precizarea unor diagnostice în dermatologie.

6) În agricultură şi în silvicultură. Diversele nuanțe de verde ale vegetației apar diferite pe fotografie, ceea ce permite identificarea diferitelor esențe. Se pot depista zonele de stuf de restul vegetației. Bolile plantelor pot fi depistate în unele cazuri prin această metodă.

5) Pentru fotografierea prin ceață în pîclă, la mare distanță, pentru descoperirea camuflajului şi pentru fotografierea în timpul nopții.

Bibliografie

1. *Adams E. Q.* and *Haller H. L.*: J. Am. Chem. Soc., *42*, 2661, 1920.
2. *Mills W. H.* and *Hamer F. M.*: J. Chem. Soc., *117*, 1550, 1920.
3. *Mills W. H.* and *Braunholtz T. R.*: J. Chem. Soc., *123*, 2804, 1923.
4. *Hamer F. M.*: J. Chem. Soc., *1928*, 3160.
5. *Ogata T.*: Proc. Imp. Acad. (Tokyo): *8*, 503, 1932.
6. *Ogata T.*: Proc. Imp. Acad. (Tokyo), *8*, 421, 1932.
7. *Fischer N. I.* and *Hamer F. M.*: J. Chem. Soc., *1934*,962.
8. *Brooker L. G. S.* and *White F. L.*: J. Am. Chem. Soc., *57*, 547, 2480, 1935.
9. *Hamer F. M.*: Chem. and Ind., *13*, 649, 1935.
10. *Brooker L. G. S.* and *Kayes G. H.*: J. Franklyn Inst., *219*, 255, 1935.
11. *Hamer F. M.* and *Beilenson B.*: J. Chem. Soc., *1936*, 1225.
12. *Brooker L. G. S.* and *Smith L. A.*: J. Am. Chem. Soc., *59*, 67, 1937.
13. *Fischer N. I.* and *Hamer F. M.*: J. Chem. Soc., *1937*, 907.
14. *Dieterle W.* and *Riester O. Z.*: Wiss. Phot. *36*, 68—72 März 1937; C. *1937*. I. 3910.
15. *Dieterle W.* and *Riester O.*: Z. Wiss. Phot., *36*, 141—44, Mai/Juni, 1937; C. *1937*. II. 714.
16. *Brooker L. G. S.* and *White F. L.* (to Eastman Kodak Co.): U.S.P. 2.112.140; Mar. 22; C. A. 1938, *32*, 3714^4; B.P. 466.245: C.A., 1937, *31*, 7778^3.
17. *Zeh W.* (to Agfa-Ansco Corp.): U.S.P. 2.131.865, Oct. 4; C.A. 1938, *32*, 9514^8.
18. *Brooker L. G. S.* (to Eastman Kodak Co.): U. S. P. 2.165.219, July 11; C.A. 1939, *33*, 8131^6.
19. * * *: I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. D.R.P. Zweigstelle Oesterreich 157.405; *C. 1940*.II.2117.
20. *Lewkojew I. I., Sweschnikov N. N., Durmaschkina W. W.*: J. Chim. gen. *10*, (72). 773—78, *1940* Moskau. Wiss, Kino-Foto-Forsch. Inst. C. *1940*.II.3337.
21. *Sweschnikow N. N., Lewkojew I. I.*: J. Chim. gen. *10* (72). 274—80, 1940, Moskau. Wiss, Kino-Foto-Forsch.-Inst.; C. *1940*.II.1577.
22. *Brooker L. G. S.* (to Eastman Kodak Co.): U.S.P. 2.161.332; 2.165.337; C. *1939*. II.3664; 2.189.599. Feb. 6.; C.A. *1939*, *34*, 4003^9.
Obschchei Khim. J. Gen. Chem. *22*, 705—11, 1952; C. A. 1952, *46*, 7445 g.
23. *Brooker L. G. S.* and *White F. L.* (to Eastman Kodak Co.). U.S.P. 2.282.115., May 5; C.A. 1942, *36*, 5718^8.
24. *Brokmann H., Junge H., Mühlmann R.*: Ber., *77*, 529, 1944.
25. *Doja M. G.*: Awadh Bihari Lal (Science Coll., Patns. J. Indian Chem. Soc., 23, 117 — 20, 1946; C.A. 1947, *41* 3102 a.
26. *Lewkojew I. I., Sweschnikov N. N.*: Kino Photo Res. Inst. Moscow.: J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), *16*, 1655—8, 1946; C.A. 1947, *41*, 5883 i.
27. *Natanson S.* (Research Inst. Cinematography, Photography, Moscow): Acta Phisicochim. U.R.S.S., *21*, 451—62, 1946; C.A. 1947, *41*, 918 h.
28. *Kendall I. D., Mayer I. R.* (Ilford Ltd. Ilford Eng.): J. Chem. Soc. *1948*, 687—90; C.A. 1948, *42*, 6807 g.
29. *Kiprianow A. I., Asnina F. I., Ushenko I. K.*: J. Gen. Chem. U.S.S.R.), *18*, 165—70, 1948; C. A. 1948, *42*, 793 b.
30. *Bueding Ernest*: J. Expl. Med., *89*, 107—30, 1949; C.A. 1949, *43*, 2334 g.
31. *Lawrence Peters, Bueding Ernest, Arthur D. Valk Jr., Aeme Higashi, Arnold D. Welch*: J. Pharmacol. Exptl. Therap. *95*, 212—39, 1949; C. A. 1949, *43*, 3930 b.
32. *Yoshihisa Mizuno, Masako Nishimura*: J. Phar. Soc. Japan, *68*, 54—7, 1948; C.A. 1950, *44*, 331 g.
33. *Pilyugin G. T.* (Chernowitsi State Univ.): Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk, *1952*, 512—19; C.A. 1952, *46*, 10983 d.
34. *Sytnik Z. P., Natanson S. V., Deichmeister M. V., Zhilina L. D.* (All Union Cine-Photo Inst. Leningrad); Zhur
35. *Terutaro Ogata*: Proc. Japan Acad. *25*, No. 11, 17—18, 1950; C. A. 1952, *46*, 4531/b.

36. *Pilyugin G. T. Z. Ya—Krainer* (Chernowitsy State Univ.): Zhur Obschchei Kim. *23*, 634—43, 1953; C.A. 1953, *47*, 10385 c.
37. *Pilyugin G. P.* (Chernovitsy State. Univ.) · Izvest. Acad. Nauk. S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk., *1952*, 736—42; C.A. 1953, *47*, 3155 h.
38. *Pilyugin G. T.* (Inst. Org. Chem. Acad. Sci. U.S.S.R., Moscow): Izvest. Acad. Nauk S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk. *1953*, 1068—73; C.A. 1954, *48*, 5693 i.
39. *Hisanano Zenno*: J. Phar. Soc. Japan., *73*, 589—92, 1953; C.A. 1954, *48*, 5858 g.
40. *Yoshihisa Mizuno, Kazno Shibata, Eiji Hase, Takashi Uamura, Masujiro Katajanagi.* (Tokugawa Inst.Biol. Research, Tokyo), : J. Pharm. Soc. Japan, *68*, 282—4, 1948; C.A. 1954, *48*, 13684 d.
41. *Ken Banno, Shigeo Yasui, Koichi Sato, Yasunaga Kogo* (Yapan Sensitising Dye Inst. Okayama): Japan J. Pharm. Chem. *25*, 722—33, 1953; C.A. 1954, *48*, 5279 d.
42. *Pilyugin G. T.* (State Univ. Chernovitsy): Zhur. Obschei Khim. *25*, 793—802, 1955; C.A. 1955, *49*, 10105 e.
43. *Lewkojew I. I., Zhiryakow V. G., Swetschnikow N. N.* and *Barvyn N. S.* (M. V. Lomonosov Inst. Fine. Chem. Technol. Moscow): Sbornik Statei Obschchei Khim. *2*, 1263—72, 1953; C.A. 1955, *49*, 5443 i.
44. *Yoshihisa Tanabe* (Kanazawa Univ.): Ann. Rept. Fac. Pharm. Kanazawa Univ. *3*, 10—12, 1953; C.A. 1955, *49*, 1711 g.
45. *Hisanano Zenno*: J. Pharm. Soc. Japan, *74*, 1263—40, 1954; C.A. 1955, *49*, 14736 e.

REGENERAREA CATIONIȚILOR PRIN ELECTROLIZĂ

Prof. dr. ing. M. ZAPAN, asist. chim. ELVIRA VRĂBIESCU, stud. ing. RUXANDRA SASSU și stud. ing I. HERȘCOVICI

La folosirea schimbătorilor de ioni în instalațiile industriale de alimentare cu apă, unul din cei mai importanți factori, mai ales din punct de vedere economic, este dependența între capacitatea de schimb a cationiților și consumul de substanță regeneratoare.

S-a constatat în ultimii ani, de cînd schimbătorii de ioni au început să înlociuască masiv vechile metode de dedurizare a apelor, că aplicarea regenerării maxime (cînd toți ionii de schimb din cationitul epuizat sînt înlocuiți cu ioni Na^+ sau H^+) nu corespunde din punct de vedere economic. Consumul specific de substanțe regeneratoare se schimbă în funcție de tipul cationitului, de concentrație, de compoziția apei dedurizate, de temperatură etc.

După studiile făcute de R. Kunin și R. Mayers [1], o comportare foarte bună a cationitului, cît mai aproape de cea teoretică, se atinge numai în limite de cel mult 20% din capacitatea totală de schimb.

Datele din literatura de specialitate ne arată că eficacitatea regenerării crește cu micșorarea consumului specific de substanță regeneratoare [2]. De asemenea, este important de știut că, consumul specific minim de regenerant care permite o dedurizare maximă, depinde în cea mai mare parte de concentrația electroliților prezenți în apă.

Pe măsura creșterii concentrației:

$$\frac{Na^+}{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$$

la un consum specific de regenerant constant, duritatea filtratului crește, după cum arată K. V. Ciumutov [3] și alți cercetători. Deci, pentru o apă dedurizată, consumul specific de regenerant și eficacitatea regenerării este în funcție de compoziția apei.

Este bine cunoscut faptul că la echilibrul atins la dedurizare iau parte numai ionii Ca^{2+}, Mg^{2+} și Na^+. Echilibrul poate fi reprezentat prin ecuațiile:

$$2\,NaR + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaR + 2\,Na^+$$

$$2\,NaR + Mg^{2+} \rightleftharpoons MgR + 2\,Na^+$$

devenite clasice și care arată că dedurizarea cu un grad înaintat de îndepărtare a sărurilor (care formează duritatea) se împlinește cînd echilibrele reacțiilor sînt deplasate spre dreapta.

Este necesar însă să se ia în considerare că, mărirea eficacității dedurizării se produce în același timp cu micșorarea eficacității regenerării. Ca urmare, cationiții a căror constantă de echilibru asigură deplasarea reacției spre dreapta, au o mare eficacitate, dar aplicarea lor se dovedește nepractică, ca urmare a regenerării insuficiente, așa după cum se arată în documentatul studiu al lui A. E. Rîkoskov [4].

Se impune deci, necesitatea ridicării capacității de schimb a cationiților printr-un consum de reactiv regenerant, *prin forțarea regenerării.*

Aceasta ne-a îndemnat să ne ocupăm cu studiul posibilității de îmbunătățire a regenerării cationiților după epuizare, în dedurizarea apei, și a posibilității de îmbunătățire a economicității procesului de schimb, prin mărirea capacității de schimb, pentru un același consum de reactivi.

*

După cum se știe, schimbul de ioni în rețeaua cristalină este asemănător cu procesul de amestecare a doi electroliți în soluție. Realizarea schimbului de ioni nu necesită un înalt grad de dispersie, dar structura cationiților trebuie să fie însă cît mai poroasă. Cu toate că sulfocarbonul nu este cristalin, se pare că mecanismul schimbului de ioni pe sulfocarbon este analog cu acela al rețelei cristaline.

Schimbătorii de ioni reprezintă tipuri speciale de electroliți, care se caracterizează, după cum arată V. Bauman [5], prin faptul că, cationii lor sînt lipsiți de posibilitatea de a difuza liber în soluție, deoarece sînt legați de complexul anionici mobil.

Pentru explicarea fenomenelor legate de schimbul de ioni s-a propus de către unii cercetători, să se folosească teoria stratului electric dublu, emisă de Helmholtz, modificată mai

tîrziu de alți autori, pentru explicarea proprietăților electrocinetice ale coloizilor.

La limita de despărțire a celor două faze, existența straturilor încărcate cu sarcini electrice, este condiționată de ionii adsorbiți și determină o mare parte din propietățile electrocinetice ale sistemului coloid.

Sub acțiunea cîmpului electric, ionii cu sarcini electrice de semn contrar, conținuți în soluție, sînt puși în mișcare în sens opus. Particulele centrale (de coloid) nu rămîn însă fără ioni înconjurători corespunzători; atmosfera ionică se reface în permanență pe seama ionilor conținuți în soluție.

Mai ales pe această refacere permanentă a atmosferei ionice ne-am bazat în încercările noastre de a mări eficacitatea regenerării cationiților.

*

Dat fiind observațiile făcute de unii cercetători [2], [3], în special de A. E. Rîkoskov [4] asupra neeconomicității regenerării comune a cationiților, după cum am arătat la începutul acestui studiu, ne-am gîndit că aplicînd curent electric, aceasta ar putea mări forțat capacitatea de schimb de ioni a cationitului, mai ales că sulfocarbonul este bun conducător de electricitate și poate servi el însuși drept electrod.

Din literatura de specialitate reiese că puțini cercetători au folosit pînă acum curentul electric în cazuri similare. Așa de exemplu Napolski și alții [6], [7], [8], [9] au folosit curent electric pentru obținerea cromatogramelor electroforetice.

În 1947 Eacklaers [10] a pus în aplicare un sistem de schimb de ioni, folosind curentul electric, fără să aibă însă rezultate concludente. Osborn [11] dă unele indicații de ionoforeză, iar cercetătorul sovietic O. S. Leucevski [12] ca și o întreprindere belgiană (brevet belgian 491.073) merg în direcția utilizării membranelor electrice, formate din 90—92% schimbători de ioni fixați pe diferite rășini sintetice.

În 1951, Maneke arată posibilitatea separării cationilor dintr-un amestec cu alți cationi [13], într-o coloană orizontală, folosind curentul electric, prin electrozi de platină.

Încercările noastre s-au făcut cu „Sulfocarbon", așezat în tuburi de sticlă cu diametru mic, de circa 14—16 mm, (fig. 1). La partea de jos a tubului străbate un electrod de aluminiu, care face contactul cu masa de cărbune sulfonat și este legat la polul negativ al sursei de curent electric; în partea de sus a tubului străbate un electrod de grafit, legat la polul pozitiv și stă cufundat în soluția apoasă care circulă prin tub.

În general, probele încercate au avut inițial 10 g.

Pentru a stabili comparația între capacitatea de schimb a cationitului ca atare și după ce a fost supus la electroliză, am dedurizat apă de București (8,72—9,47°H) cu cationitul „Sulfocarbon", în cantități pînă la apariția primelor fracțiuni de grade de duritate.

Caracteristicile acestui cationit sînt arătate în tabela 1.

Cationitul are o capacitate de schimb de 1,168 m - echivalent Ca^{2+}/g.

Regenerarea lui s-a făcut fie cu NaCl, fie cu H_2SO_4, adică așa cum se practică astăzi dedurizarea în producție. Rezultatele obținute le considerăm ca puncte de plecare ale lucrării noastre.

Din tabelele 2 și 3 se constată să sulfocarbonul regenerat cu acid sulfuric (soluție 1,5% H_2SO_4)

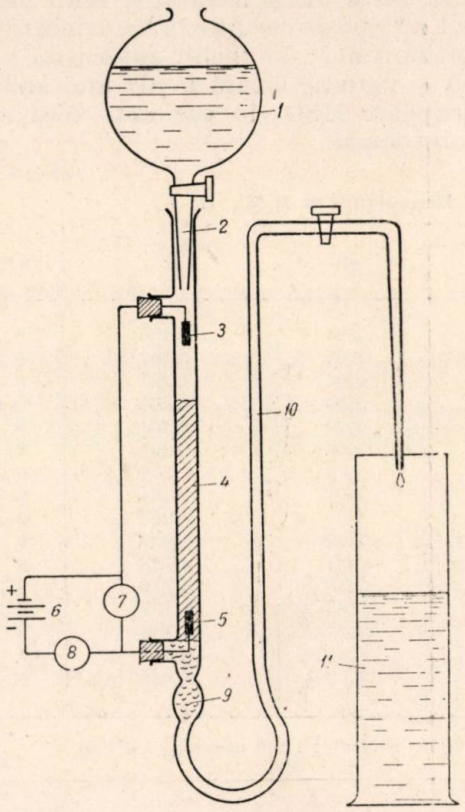


Fig. 1

Dispozitivul de electroliză *1*—soluție regeneratoare; *2* — nivelul soluției; *3* — anod; *4* — cationit; *5* — catod; *6* — baterie electrică; *7* — voltmetru; *8* — miliampermetru; *9* — vată de sticlă; *10* — sifon; *11* — colectare.

este mai eficace decît cel regenerat cu clorură de sodiu (soluție 10% NaCl), și anume are o capacitate de schimb de ioni egală cu dedurizarea a 4 000 ml apă dură (adică 1,246 m - -echiv. Ca^{2+}/g), față de 3 750 ml apă (adică 1,168 m - echiv. Ca^{2+}/g).

Tabela 1

Caracteristicile cartionitului

H_2O dură ml 8,72 °H	pH	NaOH 0,1 n ml %	°H
250	2,82	3,469	0
500	2,82	1,343	0
750	3,05	1,119	0
1 000	3,05	1,119	0
1 250	3,05	1,119	0
1 500	3,05	1,119	0
1 750	3,16	1,119	0
2 000	3,19	1,119	0
2 250	3,20	0,951	0
2 500	3,25	0,727	0
2 750	3,34	0,727	0
3 000	3,42	0,559	0
3 250	3,63	0,504	0
3 500	5,48	0,168	0
3 750	6,44	0,168	0

Menționăm că la probele luate s-a determinat aciditatea sau alcalinitatea apei trecută peste cationit, și s-a notat în ml NaOH 0,1 *n* sau ml HCl 0,1 *n* (pentru aciditate s-a măsurat și *p*H-ul).

Comparația între *p*H și aciditatea dată prin ml NaOH 0,1 *n* % poate conduce la determinarea structurii cationitului; din studii anterioare s-a constatat că o variație liniară a *p*H-ului arată prezența grupelor HSO_3 în cationit, ceea ce corespunde întocmai.

Tabela 2

Regenerare cu H_2SO_4 1,5 %

H_2O dură ml 8,72°H	*p*H	NaOH 0,1 *n* ml %	°H
250	2,91	1,455	0
500	2,91	1,347	0
750	3,03	1,231	0
1 000	3,03	1,231	0
1 250	3,03	1,231	0
1 500	3,03	1,231	0
1 750	3,03	1,231	0
2 000	3,03	1,231	0
2 250	3,05	1,063	0
2 500	3,22	0,894	0
2 750	3,31	0,783	0
3 000	3,40	0,716	0
3 250	3,63	0,477	0
3 500	4,12	0,336	0
3 750	4,39	0,224	0
4 000	6,05	0,168	0
Capacitate de schimb : 1,246 m-echiv. Ca^{2+}/g			

Tabela 3

Regenerare cu NaCl 10 %

H_2O dură ml 8,72 °H	HCl 0,1 *n* ml %	°H
250	2,726	0
500	2,726	0
750	2,673	0
1 000	2,673	0
1 250	2,673	0
1 500	2,673	0
1 750	2,565	0
2 000	2,565	0
2 250	2,405	0
2 500	2,352	0
2 750	2,352	0
3 000	2,085	0
3 250	1,871	0
3 500	1,871	0
3 750	1,871	0
Capacitate de schimb : 1,168 m-echiv. Ca^{2+}/g.		

După regenerarea cu acid sulfuric se constată o îmbunătățire a capacității de schimb, dar staționar după regenerarea cu clorură de sodiu.

Încercările de regenerare *cu ajutorul curentului electric* s-au făcut cu 4 V, 8 V și 12 V, cu durate diferite, asupra celor două soluții regeneratoare.

Masa de cationit „Sulfocarbon" a fost legată, după cum s-a arătat, la polul negativ al sursei de curent continuu, cu intenția de atracție mai puternică a ionilor H^+ sau Na^+.

Cationitul s-a regenerat în aceleași condiții ca mai sus, dar în același timp s-a închis circuitul electric.

După prima regenerare electrică, rezultatele obținute s-au consemnat în tabelele 4 și 5.

Tabela 4

Regenerare cu H_2SO_4 1,5 % la 4 V

H_2O dură ml 8,72°H	30 minute			60 minute		
	*p*H	NaOH 0,1 *n* ml %	°H	*p*H	NaOH 0,1 *n* ml %	°H
250	3,12	1,286	0	3,12	1,287	0
500	3,10	1,286	0	3,12	1,287	0
750	3,10	1,286	0	3,12	1,287	0
1 000	3,10	1,286	0	3,12	1,287	0
1 250	3,10	1,286	0	3,17	1,231	0
1 500	3,12	1,286	0	3,19	1,231	0
1 750	3,12	1,286	0	3,20	1,231	0
2 000	3,12	1,286	0	3,20	1,231	0
2 250	3,12	1,175	0	3,20	1,175	0
2 500	3,12	1,175	0	3,20	1,175	0
2 750	3,34	1,007	0	3,20	1,063	0
3 000	3,34	0,895	0	3,20	1,007	0
3 250	3,55	0,783	0	3,29	0,895	0
3 500	3,88	0,448	0	3,51	0,727	0
3 750	5,88	0,223	0	4,10	0,335	0
4 000	6,45	0,223	0	5,62	0,224	0
	Capacitate de schimb : 1,246 m-echiv. Ca^{2+}/g			Capacitate de schimb : 1,246 m-echiv. Ca^{2+}/g		

Tabela 5

Regenerare cu NaCl 10 % la 4 V

H_2O dură ml 8,72 °H	30 minute		60 minute	
	HCl 0,1 *n* ml %	°H	HCl 0,1 *n* ml %	°H
250	2,993	0	3,100	0
500	2,993	0	3,100	0
750	2,993	0	3,100	0
1 000	2,993	0	3,100	0
1 250	2,993	0	3,100	0
1 500	2,886	0	2,993	0
1 750	2,886	0	2 993	0
2 000	2,886	0	2,886	0
2 250	2,809	0	2 886	0
2 500	2,809	0	2,809	0
2 750	2,726	0	2,779	0
3 000	2,726	0	2,672	0
3 250	2,459	0	2,672	0
3 500	2,459	0	2,565	0
3 750	2,459	0	2,565	0
4 000	2,352	0	2,352	0
	Capacitate de schimb : 1,246 m-echiv. Ca^{2+}/g		Capacitate de schimb : 1,246 m-echiv. Ca^{2+}/g	

Chiar de la primele două încercări de electroliză se constată o creștere a capacității de schimb a sulfocarbonului regenerat cu o soluție de NaCl, și anume 1,246 m-echiv. Ca^{2+}/g față de 1,168, atît pentru o electroliză de 30 minute, cît și pentru 60 minute.

Regenerare cu H_2SO_4 1,5% la 8 V *Tabela 6*

H_2O dură ml 9,47 °H	30 minute			60 minute			90 minute		
	NaOH 0,1 *n* ml %	*p*H	°H	NaOH 0,1 *n* ml %	*p*H	°H	NaOH 0,1 *n* ml %	*p*H	°H
250	1,231	3,16	0	1,231	3,10	0	1,567	3,12	0
500	1,231	3,16	0	1,231	3,10	0	1,567	3,12	0
750	1,231	3,16	0	1,231	3,10	0	1,567	3,12	0
1 000	1,231	3,16	0	1,231	3,10	0	1,567	3,12	0
1 250	1,231	3,16	0	1,231	3,10	0	1,567	3,12	0
1 500	1,231	3,16	0	1,231	3,10	0	1,343	3,16	0
1 750	1,231	3,16	0	1,231	3,16	0	1,343	3,16	0
2 000	1,231	3,16	0	1,231	3,16	0	1,343	3,16	0
2 250	1,119	3,16	0	1,231	3,16	0	1,119	3,16	0
2 500	1,119	3,16	0	1,007	3,16	0	1,119	3,17	0
2 750	1,119	3,20	0	1,007	3,19	0	1,119	3,22	0
3 000	0,839	3,20	0	0,951	3,20	0	1,119	3,34	0
3 250	0,839	3,34	0	0,783	3,20	0	0,895	3,31	0
3 500	0,448	3,60	0	0,727	3,43	0	0,559	3,69	0
3 750	0,168	4,55	0	0,448	3,71	0	0,024	5,68	0
4 000	0,168	6,01	0	0,224	4,36	0	0,024	6,82	0
4 250	—	—	+	0,224	6,63	0	0,024	6,91	0
4 500	—	—	+	0,224	6,82	0	—	—	+
	Capacitate de schimb : 1,246 m-echiv. Ca^{2+}/g			Capacitate de schimb : 1,410 m-echiv. Ca^{2+}/g			Capacitate de schimb : 1,353 m-echiv. Ca^{2+}/g		

Regenerarea prin electroliză la 4 V, cu soluție H_2SO_4 ca regenerant, nu a arătat creștere în capacitatea de schimb a sulfocarbonului.

Mărind tensiunea la 8 V s-au înregistrat următoarele date la regenerare. (tab. 6).

Electroliza cu soluție de H_2SO_4 ca regenerant conferă sulfocarbonului capacitate de schimb mai mare, după 60 minute, cînd m-echiv. Ca^{2+}/g ajung la 1,410 (cifra maximă); după 90 minute se arată tendința de scădere (1,353 m-echiv. Ca^{2+}/g).

Tabela 7

Regenerare cu NaCl 10% la 8 V

H_2O dură ml 9,47 °H	30 minute		60 minute		90 minute	
	HCl 0,1 *n* ml % °	°H	HCl 0,1 *n* ml %	°H	HCl 0,1 *n* ml %	°H
250	2,993	0	3,100	0	3,314	0
500	2,993	0	3,100	0	3,314	0
750	2,993	0	3,100	0	3,314	0
1 000	2,993	0	3,100	0	3,207	0
1 250	2,993	0	3,100	0	3,207	0
1 500	2,993	0	3,100	0	2,993	0
1 750	2,993	0	3,100	0	2,993	0
2 000	2,993	0	2,993	0	2,993	0
2 250	2,886	0	2,886	0	2,993	0
2 500	2,886	0	2,886	0	2,993	0
2 750	2,779	0	2,886	0	2,779	0
3 000	2,779	0	2,779	0	2,779	0
3 250	2,673	0	2,779	0	2,779	0
3 500	2,673	0	2,779	0	2,672	0
3 750	2,673	0	2,672	0	2,565	0
4 000	—	+	2,672	0	2,565	0
4 250	—	+	2,565	0	—	+
	Capacitate de schimb : 1,168 m-echiv. Ca^{2+}/g		Capacitate de schimb : 1,323 m-echiv. Ca^{2+}/g		Capacitate de schimb : 1,353 m-echiv. Ca^{2+}/g	

Electroliza cu soluție de clorură de sodiu ca regenerant conferă și ea sulfocarbonului capacitate de schimb mărită față de regenerarea simplă (1,353 față de 1,168).

Rezultatele fiind în creștere, s-a încercat regenerarea și prin electroliza regeneranților cu o tensiune de 12 V, după cum se arată în tabelele 8 și 9.

Se observă că mărirea tensiunii la 12 V nu mai conferă prin electroliza acidului sulfuric, o aceeași valoare mai mare a capacității de schimb a sulfocarbonului, ci îl reduce la o stare intermediară (1,268 față de 1,410 m-echiv. Ca^{2+}/g).

Electroliza cu soluție de clorură de sodiu ca regenerant, la 12 V, are același efect asupra

Tabela 8

Regenerare cu H_2SO_4 1,5% la 12 V

H_2O dură ml 9,47 °H	60 minute			90 minute		
	NaOH 0,1 *n* ml %	*p*H	°H	NaOH 0,1 *n* ml %	*p*H	°H
250	1,455	3,17	0	1,455	3,17	0
500	1,455	3,17	0	1,455	3,17	0
750	1,455	3,17	0	1,455	3,17	0
1 000	1,455	3,17	0	1,455	3,17	0
1 250	1,455	3,17	0	1,343	3,17	0
1 500	1,343	3,17	0	1,343	3,17	0
1 750	1,343	3,17	0	1,343	3,17	0
2 000	1,231	3,17	0	1,119	3,17	0
2 250	1,231	3,17	0	1,007	3,20	0
2 500	1,119	3,22	0	0,951	3,22	0
2 750	1,119	3,33	0	0,671	3,34	0
3 000	0,895	3,48	0	0,671	3,38	0
3 250	0,671	4,40	0	0,560	3,42	0
3 500	0,336	5,86	0	0,224	4,55	0
3 750	0,224	7,01	0	0,224	5,30	0
	Capacitate de schimb 1,268 m-echiv. Ca^{2+}/g			Capacitate de schimb : 1,268 m-echiv. Ca^{2+}/g		

Tabela 9

Regenerare cu NaCl 10%, la 12 V

H_2O dură ml 9,47 °H	60 minute		90 minute	
	HCl 0,1 n ml %	°H	HCl 0,1 n ml %	°H
250	3,314	0	3,314	0
500	3,314	0	3,314	0
750	3,314	0	3,314	0
1 000	3,314	0	3,314	0
1 250	3,207	0	3,261	0
1 500	3,207	0	3,100	0
1 750	3,207	0	3,100	0
2 000	2,993	0	3,100	0
2 250	2,993	0	2,993	0
2 500	2,993	0	2,993	0
2 750	2,886	0	2,993	0
3 000	2,886	0	2,779	0
3 250	2,886	0	2,779	0
3 500	2,672	0	2,779	0
3 750	2,672	0	2,779	0
4 000	2,565	0	2,726	0
	Capacitate de schimb : 1,353 m-echiv. Ca^{2+}/g		Capacitate de schimb : 1,353 m-echiv. Ca^{2+}/g	

regenerării sulfocarbonului, ca şi electroliza la 8 V (90 minute). Aceasta arată că tensiunea 8—12 V este maximă în condiţiile date.

În concluzie, se poate afirma că pentru regenerarea sulfocarbonului, intervenţia curentului electric este folositoare. Ea devine interesantă prin faptul că tensiunea aplicată este minimă : 8 V pentru soluţii H_2SO_4 şi 8—12 V pentru soluţii NaCl, iar intensitatea curentului este de 0,003 A pînă la 0,01 A (după tensiunea aplicată).

În ceea ce priveşte tehnica operaţiunilor, recomandăm după încercările făcute, circulaţia curentului electric în acelaşi timp cu circulaţia regenerantului şi nu oprirea lui pentru timpul de electroliză.

Atît din punct de vedere economic, cît şi tehnic, introducerea curentului electric deschide perspective noi pentru regenerarea cationiţilor de tip sulfocarbon, deoarece le măreşte capacitatea de schimb cu aproximativ 15% (măsurat în m-echiv. Ca^{2+}/g). În plus, dispozitivul de electroliză fiind simplu, se poate adapta cu uşurinţă la oricare instalaţie existentă.

Bibliografie

1. *Skrob M. S.* : Pregătirea apei, Ed. Energ., 1955.
2. *Kunin R., Mayers R.* : Ion Exch. Res., 22, 1950.
3. *Cimutov K. V.* : Schimbul de ioni, Moscova, 1952.
4. *Rikovskov A. E.* : Studiul procesului de regenerare a glauconitului. Inoizdat 1955. Moscova.
5. *Bauman V.* : Schimbul de ioni. Moscova 1955.
6. *Napolski S. A.* : Cromatografia electroforetică. (din lucrările conferinţei de cromatografie, 1954).
7. *Gapon P., Gapon T., Jupohina* : Teoria cromatografică cu schimb de ioni. Idem.
8. *Trostianskaia, Losev, Tevlină* : Răşini schimbătoare de cationi şi răşini schimbătoare de electroni. Analele Rom—Sov. Chimie 4/1955.
9. *Bresler, Samsonov* : Teoria cromatografiei. Analele Rom. Sov. Chimie 3/1956
10. *Eackelaers* : Les échangeurs d'ions, Ed. Eyrolles, Paris, 1955.
11. *Osborn G. H.* : Synthetic ion exchanger, London, 1955.
12. *Leneevschi O. S.* : Ridicarea economicităţii instalaţiilor cu membrane active, din volumul „Cercetări asupra pregătirii apei".
13. *Maneke G.* : Separation of ions in ion-exchange column by ionophoresis, Naturwiss., 39, 62, 1952.

CONSIDERAŢII ASUPRA AUTOMATIZĂRII INSTALAŢIILOR DE RECTIFICARE CONTINUĂ

Dr. I. CANTUNIARI, M. RÎŞCĂ şi ing. L. BADEA

INSTALAŢIILE de rectificare au un rol important în industria petrochimică, cea a carboranţilor de sinteză şi în general, în industria de sinteze organice. Acestea sînt caracterizate prin circulaţia unor mari cantităţi de materiale şi prin aceea că produsele intermediare şi cele finite trebuie să posede o puritate avansată, ceea ce a condus la o creştere progresivă a dimensiunilor coloanelor de rectificare (diametru şi capacitate) precum şi a numărului de talere.

Unul dintre factorii care permit dezvoltarea cu succes a procesului de rectificare este fără îndoială automatizarea. Fără aceasta, nu ar fi posibilă conducerea multor procese de rectificare.

O coloană de rectificare cu funcţionare continuă în mers normal se găseşte într-o stare de echilibru dinamic continuu, la care participă debitul de alimentare, debitul distilatului şi reziduului, cantităţile de energie termică la fierbător şi condensator şi compoziţiile distilatului şi reziduului.

Rolul automatizării este de a menţine un echilibru între aceşti parametri şi de a efectua corecţiile necesare cînd acesta tinde să se deregleze, asigurînd condiţiile optime de funcţionare ale instalaţiei, pentru a realiza calitatea constantă a unuia din produse.

Complexitatea sistemului de automatizare depinde de condiţiile impuse procesului tehnologic şi de intervalul între care trebuie să se menţină produsele de rectificare.

Calea cea mai justă este proiectarea sistemului de automatizare concomitent cu proiectarea instalaţiei, iar nu cum se obişnuieşte adesea, de a automatiza o instalaţie după ce a fost proiectată. Cu alte cuvinte, instalaţia respectivă trebuie concepută iniţial în ideea de a fi automatizată.

Principalele avantaje ale automatizării instalațiilor de rectificare continuă sînt următoarele:

— detectarea și corectarea rapidă a perturbațiilor proceselor, în vederea asigurării unei calități constante a produselor;

— asigurarea securității instalației prin controlul strict al proceselor care prezintă pericol de explozie, incendiu sau coroziune;

— asigurarea securității muncii și condițiilor optime de lucru pentru personalul de deservire, prin îndepărtarea acestuia din locurile periculoase, cu temperaturi ridicate sau scăzute, cu praf, cu zgomote etc.;

— asigurarea condițiilor pentru proiectarea optimă a utilajelor din instalație, realizîndu-se importante economii în construcție, montaj și exploatare.

In cele ce urmează vor fi studiate din punct de vedere al automatizării, instalațiile industriale de rectificare continuă.

Instalațiile de rectificare continuă extractivă, azeotropă și experimentale nu vor fi tratate acum, acestea făcînd obiectul unor lucrări ulterioare.

Denumiri și noțiuni fundamentale

Pentru înțelegerea expunerii care urmează, considerăm necesară precizarea unor denumiri și noțiuni utilizate frecvent în tehnica automatizării. Pentru o terminologie mai completă recomandăm o lucrare recent publicată în țară [22], [23].

Automatizarea înseamnă reglarea automată simultană și coordonată a mai multor parametri într-un scop anumit.

Reglarea automată înseamnă menținerea unui parametru al procesului la o valoare sau un interval de valori prestabilite, sau varierea valorii unui parametru după un program prestabilit.

Parametru al procesului este orice mărime sau proprietate a procesului care poate varia în timp.

Reglarea automată este realizată cu ajutorul regulatoarelor automate.

Regulatorul automat este un mecanism care măsoară valoarea unui parametru al procesului și acționează în scopul corectării acestuia la valoarea sau intervalul de valori prestabilite.

Sistemul reglat automat este procesul sau instalația asupra căruia acționează regulatorul automat.

Parametrul reglat este parametrul procesului a cărui valoare este măsurată și reglată de către regulatorul automat.

Parametrul de reglare este mărimea sau proprietatea a cărei valoare este modificată de către regulatorul automat pentru a modifica valoarea parametrului reglat.

Exemplu: În cazul reglării automate a nivelului de lichid dintr-un rezervor prin varierea debitului de alimentare, parametrul reglat este nivelul; parametrul de reglare, debitul de alimentare și sistemul reglat automat, rezervorul prevăzut cu regulatorul automat.

În figura 1 sînt reprezentate și elemetele constructive ale unui regulator automat, și anume:

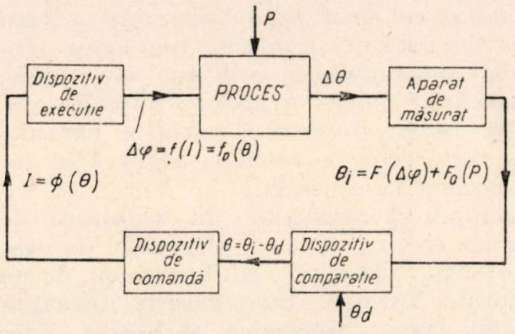


Fig. 1. Schema reglării automate a unui proces

aparatul de măsurat, dispozitivul de comparație, dispozitivul de comandă și dispozitivul de execuție.

Reglarea automată a procesului se desfășoară în modul următor:

Ca urmare a apariției în proces a unei perturbații P, are loc o variație $\Delta\theta$ a valorii parametrului reglat care este recepționată de aparatul de măsurat și transmisă sub forma indicației θ_i dispozitivului de comparație.

Acest din urmă dispozitiv compară valoarea θ_i cu valoarea θ_d (valoarea parametrului reglat care este de dorit a fi menținută constantă sau variată cu o anumită regularitate de către regulatorul automat) și transmite dispozitivului de comandă diferența acestor valori ($\theta_i - \theta_d$) denumită deviație.

Dispozitivul de comandă transmite dispozitivului de execuție un impuls I, care este o funcție de valoarea deviației.

Dispozitivul de execuție imprimă o variație $\Delta\varphi$ a valorii parametrului de reglare readucînd valoarea $\Delta\theta$ la o valoare apropiată de zero și deci θ_i la o valoare apropiată de θ_d.

Cînd $\theta_i \cong \theta_d$, $\theta \cong 0$ și funcționarea regulatorului automat încetează.

Natura impulsului I este determinată de natura energiei externe sau interne folosite (presiunea unui gaz comprimat la regulatoarele pneumatice, presiunea unui lichid la regulatoarele hidraulice, tensiunea curentului electric la regulatoarele electrice etc).

$$\text{Ecuațiile } \Delta\varphi = f(I) = f_0(\theta) \tag{1}$$

$$\text{și } \theta_i = F(\Delta\varphi) + F_0(P) \tag{2}$$

exprimă matematic situația din proces și permit calculul teoretic al reglării automate a acestuia.

Analiza regulatoarelor automate se face de obicei prin dependența dintre θ și $\Delta\varphi$.

Regulatorul automat se denumeşte cu *acţiune discontinuă* cînd $\Delta\varphi$ este o funcţie discontinuă de θ şi cu *acţiune continuă* cînd $\Delta\varphi$ este o funcţie continuă de θ.

Din categoria regulatoarelor cu acţiune discontinuă fac parte, regulatorul cu două poziţii şi regulatorul cu mai multe poziţii.

Regulatorul cu două poziţii, denumit adesea regulator de maxim şi minim, regulator închis-deschis sau regulator prin tot sau nimic, funcţionează în modul următor : deviaţia parametrului reglat determină variaţia parametrului de reglare de la valoarea minimă la valoarea maximă sau invers.

Un exemplu îl constituie un regulator de temperatură electric al cărui dispozitiv de execuţie este format dintr-un ventil acţionat de un electromotor. Variaţia temperaturii deasupra intervalului fixat, determină stabilirea unui contact de maxim şi ventilul se închide complet. Scăderea temperaturii sub intervalul fixat, determină stabilirea contactului de minim şi ventilul se deschide complet.

Regulatorul cu mai multe poziţii este o extindere a regulatorului cu două poziţii. Deviaţia parametrului reglat determină variaţia parametrului de reglare la una din cîteva valori prestabilite.

Regulatoarele cu acţiune continuă se bazează pe trei metode principale de reglare :

Reglarea integrală ; $\Delta\varphi = \alpha \int_0^t \theta_{dt}$ (3)

Reglarea proporţională : $\Delta\varphi = \beta\theta$ (4)

Reglarea diferenţială : $\Delta\varphi = \gamma \frac{d\theta}{dt}$ (5)

α, β, γ sînt constante.

Aceste metode pot fi folosite fiecare în parte (cu excepţia reglării diferenţiale) sau combinate în funcţie de complexitatea procesului reglat şi gradul de reglare necesar.

Reglarea diferenţială nu se utilizează nici o dată singură ci numai în combinaţie cu celelalte metode, deoarece după cum rezultă din ecuaţia (5) nu este posibilă decît corectarea unei deviaţii variabile în timp. O deviaţie mare, dar stabilă, nu determină nici o variaţie a parametrului de reglare, derivata deviaţiei fiind nulă.

Metodele combinate de reglare sînt următoarele :

Reglarea proporţională şi integrală (reglarea *PI*, reglarea izodromă, reglarea izostatică) :

$$\Delta\varphi = \beta\theta + \alpha\int_0^t \theta dt \qquad (6)$$

Reglarea proporţională şi diferenţială (reglarea *PD*) :

$$\Delta\varphi = \beta\theta + \gamma\frac{d\theta}{dt} \qquad (7)$$

Reglarea proporţională, diferenţială şi integrală (reglare *PDI*) : (8)

Denumirea regulatorului automat corespunde metodei de reglare pe care se bazează : regulator integral (regulator *I*), regulator proporţional (regulator *P*) etc.

În instalaţiile de rectificare continuă sînt folosite : regulatorul *P*, regulatorul *PI*, regulatorul *PD* şi regulatorul *PDI*.

Regulatorul integral este folosit rare ori deoarece prezintă inerţie şi puţină stabilitate în funcţionare.

Regulatoarele cu acţiune discontinuă, larg răspîndite în alte instalaţii datorită simplităţii construcţiei, nu corespund necesităţilor procesului de rectificare.

În fig. 2 este reprezentată variaţia parametrului reglat al unui proces, în funcţie de timp, la diferite regulatoare automate folosite în instalaţiile de rectificare continuă.

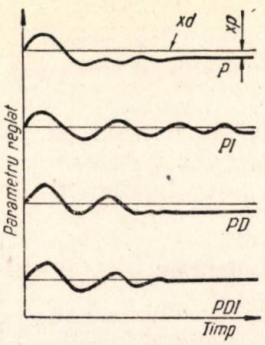


Fig. 2. Variaţia parametrului reglat la diferite regulatoare automate

Curbele trasate permit o analiză comparativă a diferitelor metode de reglare automată.

Reglarea *P* prezintă stabilitate după un anumit interval de timp şi o deviaţie permanentă.

Reglarea *PI* prezintă stabilitate după un timp mai lung însă deviaţia permanentă este mai mică. Reglarea *I* intervine în sensul micşorării deviaţiei permanente.

Reglarea *PD* prezintă stabilitate după un timp mai scurt decît în cazul reglării *P* şi *PI*, însă deviaţia permanentă este mai mare decît în cazul reglării *PI*. Reglarea *D* intervine în sensul micşorării timpului după care valoarea parametrului reglat devine stabilă.

Reglarea *PDI* prezintă stabilitate după un timp mai scurt decît în cazul reglării *P* şi *PI* şi o deviaţie permanentă mai mică decît în cazul tuturor celorlalte reglări.

Scheme de automatizare

Automatizarea instalaţiilor de rectificare continuă este posibilă numai prin alegerea justă a parametrilor reglaţi şi de reglare, locurilor de măsurat, metodelor de reglare, caracteristicilor regulatoarelor automate şi construcţiei utilajelor.

Pentru a satisface condiţiile impuse de procesul tehnologic, proiectantul poate prevedea reglarea următorilor parametri : temperatura, presiunea, debitul, nivelul şi compoziţia.

Ventilele de reglare sînt montate în circuitele de material sau energie. Numărul de ventile de reglare pe care le poate cuprinde o instalaţie nu poate depăşi numărul de circuite din proces. În practică, numărul acestora este mai mic, unii dintre parametri nefiind reglaţi, dar în

nici un caz nu se pot monta mai multe ventile de reglare pe un acelaşi circuit, deoarece efectele reglărilor s-ar influenţa nefavorabil [25].

Problema care se pune în instalaţiile de rectificare continuă este menţinerea constantă

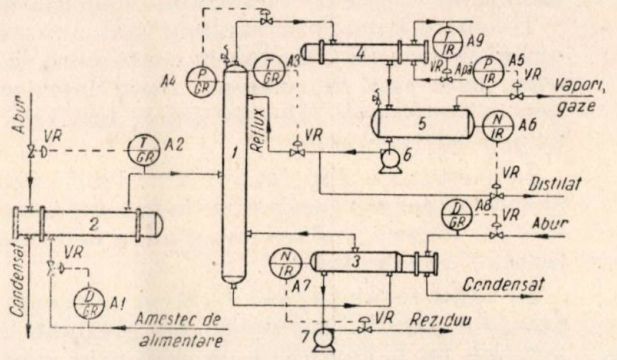


Fig. 3. Schema automatizării instalaţiei de rectificare continuă în cazul obţinerii unui distilat cu compoziţie constantă.

1 — coloana de rectificare; *2* — preîncălzitor; *3* — fierbător; *4* — condensator-răcitor; *5* — vas de reflux; *6,7* — pompa. *A 1* — regulator de debit înregistrator; *A 2* — regulator de temperatură înregistrator; *A 3* — regulator de temperatură înregistrator; *A 4* — regulator de presiune înregistrator; *A 5* — regulator de presiune indicator; *A 6* — regulator de nivel indicator; *A 7* — regulator de nivel indicator; *A 8* — regulator de debit înregistrator; *A 9* — regulator de temperatură indicator; *VR* — ventil de reglare.

a compoziţiei distilatului sau reziduului între anumite limite stabilite pe baza necesităţii procesului tehnologic.

Din relaţia cunoscută pentru doi componenţi :

$$Y = \frac{\alpha X}{1+(\alpha-1)X} \qquad (9)$$

în care :

Y este fracţia molară a componentului uşor volatil în vapori;

X — fracţia molară a componentului uşor volatil în lichid;

α — volatilitatea relativă a componentului uşor volatil faţă de componentul greu volatil.

Este evidentă dependenţa dintre compoziţia vaporilor şi lichidului de volatilitatea relativă care la rîndul său este funcţie de temperatură (la presiune constantă).

Menţinarea constantă a compoziţiei distilatului sau reziduului se poate face fie direct, prin analiza automată a acestora, fie indirect prin menţinerea constantă a temperaturii.

Schemele de automatizare sînt diferite după scopul instalaţiei de rectificare, şi anume dacă se urmăreşte obţinerea unei anumite purităţi a distilatului sau a reziduului.

În fig. 3 este reprezentată schema automatizării unei instalaţii de rectificare continuă, prin care se urmăreşte obţinerea unui distilat cu compoziţie constantă, spre exemplu ca în cazul separării amestecului butan-izobutan (distilatul este izobutanul). Pentru reprezentarea convenţională a regulatoarelor automate a fost utilizat sistemul aplicat în prezent la IPROCHIM.

În instalaţia reprezentată în fig. 3 se urmăreşte menţinerea unei compoziţii constante a vaporilor care ies la vîrful coloanei, prin menţinerea unei temperaturi corespunzătoare. Compoziţia reziduului variază în funcţie de compoziţia amestecului de alimentare. Automatizarea unei astfel de instalaţii constă în următoarele :

1. Reglarea automată a debitului amestecului de alimentare al coloanei de rectificare *1* (regulatorul de debit *A1*).

Cînd amestecul de alimentare este pompat, debitul este reglat automat fie prin variaţia debitului de abur (în cazul folosirii unei pompe cu abur), fie prin variaţia debitului în conducta de ocolire (în cazul folosirii unei pompe rotative sau de alt tip). În fig. 4 sînt prezentate două scheme de reglare a debitului amestecului de alimentare al coloanei.

Regulatoarele folosite sînt *PI* sau *PD*.

În cazul cînd alimentarea coloanei se face dintr-un vas tampon, debitul este reglat în mod indirect prin reglarea automată a nivelului în vas. Se foloseşte un regulator *P* sau *PI*.

2. Reglarea automată a temperaturii amestecului de alimentare al coloanei la ieşirea din preîncălzitorul *2*, prin variaţia debitului de abur sau alt mediu de încălzire (regulatorul de temperatură *A2*). Se folosesc regulatoare *P* sau *PI*.

3. Reglarea automată a temperaturii la vîrful coloanei prin variaţia debitului de reflux rece în conducta de refulare a pompei poz 6 (regulatorul de temperatură *A6*).

În cazul scurgerii directe a refluxului în coloană (cînd nu se utilizează pompa de reflux *6*) ventilul de reglare al regulatorului este montat în conducta de reflux la intrarea în coloană.

Elementul primar al regulatorului (elementul dispozitivului de măsurat care este în contact

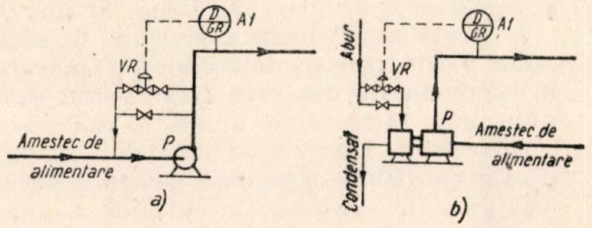


Fig. 4. Schema reglării automate a debitului de lichid al pompelor :

a — pompa rotativă; *b* — pompa cu abur; *P* — pompă; *VR* — ventil de reglare; *A 1* — regulator de debit înregitrator.

cu parametrul reglat şi transformă variaţia acestuia într-un impuls), este necesar a fi instalat pe unul din talerele coloanei caracterizat prin cel mai brusc gradient de temperatură în funcţie de variaţia compoziţiei.

Dezavantajul acestei metode constă în variaţia debitului de reflux care atunci cînd este excesivă, determină variaţii ale cantităţii de căldură necesară în fierbătorul coloanei.

Cu toate acestea metoda este larg răspîndită. Se aplică regulatoare *PDI*.

4. Reglarea automată a presiunii în coloană, fie prin variaţia debitului de vapori şi gaze în conducta de evacuare (regulatorul de presiune

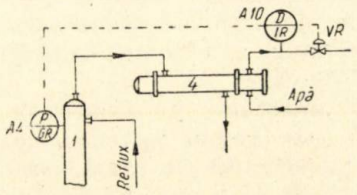


Fig. 5. Schema reglării automate a presiunii la vîrful coloanei de rectificare (Varianta 2):
1 — coloana de rectificare; *4* — condensator-răcitor; *A4* — regulator de presiune-înregistrator; *A10* — regulator de debit-indicator; *VR* — ventil de reglare.

A4) fie prin variaţia debitului apei de răcire care alimentează condensatorul răcitor, poz. 4 (fig. 5).

Alegerea uneia din aceste două variante este determinată de raportul dintre cantitatea totală de condensat şi cantitatea de reflux.

Sistemul de reglare a presiunii indicat în fig. 3 este eficace cînd cantitatea de distilat evacuat din vasul de reflux *5* reprezintă mai puţin de 15% din cantitatea de reflux. Cînd cantitatea de distilat reprezintă mai mult de 15% din cantitatea de reflux, este indicată cealaltă variantă (fig. 5). În acest caz o reglare optimă se obţine prin montajul *„în cascadă"* al regulatorului de presiune cu un regulator de debit. Variaţiile presiunii la partea superioară a coloanei, recepţionate de regulatorul de presiune *A4*, modifică valoarea dorită a regulatorului de debit *A9*. Acest din urmă regulator variază corespunzător debitul apei de răcire.

În ambele variante regulatoarele de presiune şi regulatorul de debit *A10* (fig. 5) sînt *PDI*.

5. Reglarea automată a presiunii în vasul de reflux *5* prin variaţia debitului de vapori şi gaze în conducta de evacuare (regulatorul de presiune *A5*). Sistemul se aplică în cazurile unei condensări parţiale a produsului de vîrf, servind şi că dispozitiv de siguranţă pentru menţinarea unei presiuni constante în coloană. Se folosesc regulatoare *P* sau *PI*.

6. Reglarea automată a nivelului de lichid în vasul de reflux *5* prin variaţia debitului de evacuare al distilatului (regulatorul de nivel *A6*).

7. Reglarea automată a nivelului lichidului în fierbătorul 3 prin variaţia debitului de reziduu în conducta de refulare a pompei *7* (regulatorul de nivel *A7*). Se folosesc regulatoare *P* sau *PI*.

8. Reglarea automată a debitului de abur de încălzire al fierbătorului *3* în vederea asigurării unei cantităţi constante de căldură (regulatorul de debit *A8*). Regulatoarele folosite sînt *PI* sau *PD*.

9. Reglarea automată a temperaturii apei de răcire la ieşirea din răcitorul-condensator *4* prin variaţia debitului acesteia (regulatorul de temperatură *A9*). Se foloseşte un regulator *P* sau *PI*.

Cînd presiunea apei de răcire nu prezintă variaţii, regulatorul *A9* nu este necesar. Cantitatea de apă de răcire se stabileşte iniţial pe baza bilanţului termic al răcitorului-condensator.

Uneori distilatul şi reziduul sînt amestecuri omogene care sînt supuse în continuare rectificării, cum este de exemplu cazul instalaţiilor pentru separarea amestecurilor multiple din uzinele petrochimice.

În acest caz trebuie asigurat un debit constant al distilatului sau reziduului. În fig. 6 este reprezentată schema reglării automate a debitului de reziduu sau de distilat.

În afara regulatorului de nivel, sistemul este prevăzut cu un regulator de presiune *A11*, instalat pe o conductă de ocolire a pompei. Pompa (care poate fi de distilat sau de reziduu) funcţionează cu viteză constantă.

Cînd, de exemplu, nivelul din fierbătorul *3* sau vasul de reflux *5*, scade sub valoarea dorită, ventilul de reglare al regulatorului de nivel se deschide. Presiunea în conducta de ocolire a pompei creşte şi ventilul de reglare al regulatorului de presiune *A11*, se deschide, mărind debitul recirculat. În acest mod debitul pompei rămîne constant. Funcţionarea sistemului este analoagă în cazul creşterii nivelului peste valoarea dorită. Regulatoarele de presiune folosite sînt *P* sau *PI*.

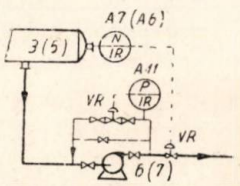


Fig. 6. Schema reglării automate a debitului de reziduu sau de distilat:
3 — fierbător; *5* — vas de reflux; *6,7* — pompă; *A6, A7* — regulator de nivel indicator; *A11* — regulator de presiune indicator; *VR* — ventil de reglare.

În fig. 7 este reprezentată schema automatizării unei instalaţii de rectificare al cărei scop este de asemenea obţinerea unui distilat cu compoziţie constantă, dar la care debitul de alimentare al coloanei este variabil. O problemă esenţială în acest caz este variaţia corespunzătoare a căldurii din fierbătorul coloanei în funcţie de debitul amestecului de alimentare. Între debitul amestecului de alimentare al coloanei şi debitul aburului care alimentează fierbătorul este menţinut automat un raport constant.

Schema din fig. 7 este asemănătoare celei din fig. 3, cu următoarele modificări:

1. Temperatura amestecului de alimentare este reglată automat prin variaţia debitului de abur de încălzire care alimentează preîncălzitorul, poz. 2. Regulatorul de temperatură (*A2*) este montat în cascadă cu un regulator de debit pentru abur (*A10*). Se folosesc regulatoare *PI* sau *PD*.

2. Variaţiile debitului amestecului de alimentare al coloanei determină variaţii corespunzătoare ale debitului de abur care alimentează fierbătorul *3* prin montarea a două regulatoare

de debit (*A1* și *A8*) în cascadă sau înlocuirea acestora cu un regulator de raport. Regulatoarele folosite sînt *PI* sau *PD*.

În fig. 8 este reprezentată schema automatizării unei instalații de distilare continuă al cărei

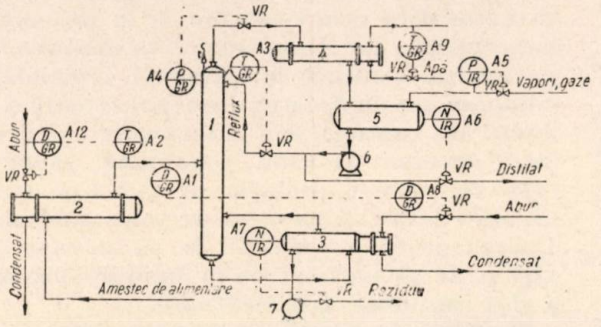


Fig. 7. Schema automatizării instalației de rectificare continuă (distilat cu compoziție constantă, alimentare variabilă):

1 — coloana de rectificare; *2* — preîncălzitor; *3* — fierbător; *4* — răcitor-condensator; *5* — vas de reflux; *6,7* — pompe.
A1 — regulator de debit înregistrator; *A2, A3, A9* — regulator de temperatură-înregistrator; *A4* — regulator de presiune-înregistrator *A5* — regulator de presiune indicator; *A6,7* — regulator de nivel-indicator; *A8* — regulator de debit-înregistrator; *A12* — regulator de debit înregistrator; *VR* — ventil de reglare.

scop este obținerea unui reziduu de o anumită puritate ca de exemplu la stabilizarea gazolinei la înaltă presiune, la separarea propanului sau butanului din gazele de cracare, etc.

În instalația reprezentată în fig. 8 se urmărește menținerea unei compoziții constante a reziduului prin menținerea unei temperaturi constante corespunzătoare în fierbătorul co-

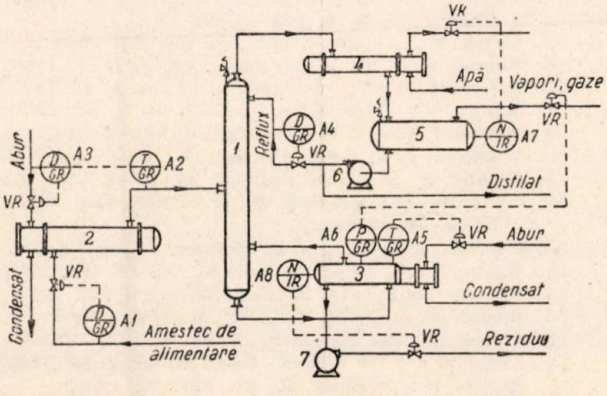


Fig. 8. Schema automatizării instalației de rectificare continuă în cazul obținerii unui reziduu cu compoziție constantă:

1 — coloană de rectificare; *2* — preîncălzitor; *3* — fierbător; *4* — condensator-răcitor; *6* — vas de reflux; *6,7* — pompă.
A1, A3, A4 — regulator de debit-înregitrator; *A2, A5* — regulator de temperatură-înregistrator; *A6* — regulator de presiune-înregistrator; *A7, A8* — regulator de nivel indicator; *VR* — ventil de reglare.

loanei. Compoziția distilatului variază în funcție de compoziția amestecului de alimentare.

Automatizarea instalației constă în următoarele:

1. Reglarea automată a debitului amestecului de alimentare al coloanei (regulatorul de debit *A1*). Regulatoarele folosite sînt *PI* sau *PD*. Sistemele de reglare ale debitului din fig. 4 sînt valabile și în acest caz.

2. Reglarea automată a temperaturii amestecului de alimentare al coloanei prin variația debitului de abur care alimentează preîncălzitorul *2*.

Menținerea temperaturii constante a amestecului de alimentare prezentînd deosebită importanță pentru funcționarea optimă a instalației se utilizează un regulator de temperatură (*A2*) montat în cascadă cu un regulator de debit pentru abur (*A3*). Regulatoarele sînt *PI* sau *PD*.

3. Reglarea automată a debitului de reflux în conducta de refulare a pompei *6*. Valoarea dorită a debitului de reflux este stabilită experimental. Regulatoarele folosite sînt *PI* sau *PD*.

4. Temperatura vaporilor în fierbătorul *3* este reglată automat prin variația debitului de abur care alimentează fierbătorul (regulatorul de temperatură *A5*). Cînd presiunea aburului de încălzire este variabilă se utilizează un regulator de temperatură cu compensator de presiune (fig.9).

Un asemenea regulator funcționează și ca regulator de presiune a aburului. Regulatoarele utilizate sînt *PDI*.

5. Reglarea automată a presiunii în fierbător prin variația debitului de gaze și vapori la ieșirea din vasul de reflux *5* (regulatorul de presiune *A6*). Sistemul se aplică în cazul unei condensări parțiale a produsului de vîrf al coloanei. Cînd avem de a face cu o condensare totală, ventilul de reglare va fi instalat pe conducta de ieșire a vaporilor de la vîrful coloanei. Se folosesc regulatoare *PDI*.

6. Reglarea automată a nivelului condensatului în vasul de reflux *5* prin variația debitului

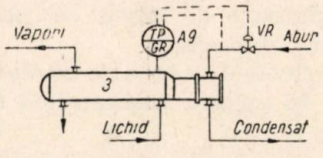


Fig. 9. Schema reglării automate a temperaturii în fierbătorul coloanei de rectificare:

3 — fierbător; *A 9* — regulator de temperatură cu compensator de presiune; *VR*—ventil de reglare.

apei de răcire care alimentează condensatorul-răcitor *4*. Regulatoarele folosite sînt *PI* sau *PD*.

Destul de frecvente sînt cazurile cînd ventilul de reglare al regulatorului de nivel este instalat pe conducta de evacuare a distilatului ca în reprezentarea din fig. 3.

7. Reglarea automată a nivelului de lichid în fierbătorul *3* prin variația debitului de evacuare al reziduului în conducta de refulare a pompei *7*. Regulatoarele folosite sînt *P* sau *PI*.

Ca și în cazul instalației de rectificare reprezentată în fig. 3 cînd este necesară asigurarea evacuării distilatului sau reziduului cu debit constant se aplică sistemul reprezentat în fig. 6 și descris anterior.

Tipuri de regulatoare automate frecvente, folosite în instalațiile de rectificare continuă

Experiența de cîțiva zeci de ani a instalațiilor de rectificare continuă din industria petrochimică, de petrol și chimie organică de sinteză a consacrat o serie de tipuri de regulatoare automate.

Din punct de vedere al energiei auxiliare folosite s-au impus categoric regulatoarele pneumatice. Comanda electrică s-a dovedit a fi utilă mai ales în cazul regulatoarelor cu două sau mai multe poziții (cu acțiune discontinuă) folosite cu totul întîmplător. În plus pericolul de explozie și incendiu, frecvent în multe procese chimice nu recomandă folosirea regulatoarelor electrice.

Regulatoarele hidraulice sînt de asemenea folosite pe scară redusă, prezentînd multe dezavantaje față de cele pneumatice și nici un avantaj față de acestea.

Recent au început a fi introduse în exploatare regulatoare electropneumatice (impuls electric și comandă pneumatică) în special pentru reglarea temperaturilor prea ridicate sau prea scăzute.

Din punct de vedere al construcției dispozitivului de măsurat, se folosesc frecvent următoarele regulatoare automate:

— regulatoare de debit cu diafragmă și manometru diferențial;

— regulatoare de temperatură manometrice, cu termocuplu sau cu rezistență;

— regulatoare de presiune cu resort manometric spiral sau elicoidal, cu membrană și cu sifon, și

— regulatoare de nivel cu plutitor sau cu manometru diferențial.

Dispozitivele de execuție curent aplicate sînt ventilele de reglare pneumatice cu membrană și resort.

Progrese în automatizarea instalațiilor de rectificare continuă

Sistemul pentru reglarea temperaturii la vîrful coloanei (fig. 3 și 7) sau în fierbătorul coloanei fig. 8) în vederea menținerii constante a compoziției distilatului sau respectiv a reziduului, prezintă uneori o serie de deficiențe ca urmare a faptului că nu ține seama de acumulările de impurități gazoase, lichide sau solide (otrăvire cu catalizator) din alte instalații și de variațiile concentrației amestecului de alimentare.

Regulatoarele automate de concentrație, bazate pe radiațiile infraroșii rezolvă neajunsurile regulatoarelor de temperatură.

Analiza în infraroșii este posibilă pentru fluide anorganice și organice, cu excepția gazelor monoatomice și biatomice simetrice. Aceste fluide arată spectre de absorbție în infraroșii diferite, după greutatea atomică, tipul legăturii chimice și configurația geometrică a moleculelor. Cînd radiațiile infraroșii trec printr-un amestec de fluide, ele sînt absorbite în lungimile de undă caracteristice componenților și în proporție cu concentrația lor. Dispozitivul de măsurat bazat pe analiza continuă în infraroșii comandă deschiderea sau închiderea corespunzătoare a unui ventil de reglare, prin intermediul unui regulator automat de debit, pneumatic, montat în cascadă. Luarea probelor de lichid se face pe un taler de la vîrf sau de pe un taler intermediar. Luarea probelor simultan de pe un taler de la vîrf și de pe un taler de la fundul coloanei nu a dat rezultate satisfăcătoare.

Ventilul de reglare al regulatorului este instalat deobicei pe conducta de reflux a coloanei.

Se urmărește realizarea în viitor a unor regulatoare automate ale căror dispozitive de comparație să recepționeze valori atît de la dispozitivele de măsurat ale temperaturii, debitului, presiunii sau nivelului, cît și de la cele analitice.

Bibliografie

1. *Rose A., Williams T. J.* : Ind. Eng. Chem, 47, nr. 11, 2284, 1955
2. *Williams T. J., Harnett R. T., Rose A.* : Ind. Eng. Chem. 48, nr. 6, 1008, 1956.
3. *Ceaglske N. H.* : Ind. Eng. Chem, 48, nr. 6, 1002, 1956.
4. *Savitsky A., Woodhull E. H., Weber A. P.*: Ind. Eng. Chem., 48, nr. 6, 1047, 1956.
5. *Kundt W.* : Chem. Techn., 6, 10, 533, 1954.
6. *Banner E. H. W.* : Petroleum, 18, nr. 1, 6, 1955.
7. *Banner E. H. W.* : Petroleum, 18, nr. 3, 91, 1955.
8. *Broida V.* : Génie Chimique, 76, nr. 2, 33, 1956.
9. *Williams T. J.* : Pet. Refiner, 35, nr. 4, 211, 1956.
10. *Williams T. J.* : Pet. Refiner, 35, nr. 6, 141, 1956.
11. *Willard B. J.* : Pet. Refiner, 35, nr. 4, 170, 1956.
12. *Carpenter J. K., Helwig R. W.* : Ind. Eng. Chem, 42, nr. 3, 571, 1956.
13. *Hart P., King R. C.*: Pet. Refiner, 31, nr. 12, 107, 1952.
14. *Wilson G. W.* : Pet. Refiner, 31, nr. 12, 126, 1952.
15. *Pompeo D. I.*: Pet. Refiner, 32, nr. 8, 127, 1953.
16. *Wadell H. L.*: Mech. Eng. 75, nr. 3, 207, 1953.
17. *Adams E.*: Pet Engineer, 27, nr. 8, A-39, 1955.
18. *Richardson I. H.*: Mech. Eng. 75, nr. 11,865, 1953.
19. *Broida V.*: Mesures, 21, nr. 224, 37, 1956.
20. *Anders V. P., Pantaev N. F.*: Avtomaticeskoe regulirovanie proțesov pereabotki nefti, Moscova, 1954.
21. *Astakov V. A.* : Proiektirovanie i montaj ustanovok controlia i avtomatiki v nefte gaz, operabatîvainșeei promișlinosti. Gostoptehizdat, Moskva Leningrad, 1952.
22. *Badea L.*: Standardizarea, 8, nr. 10, 13, 1956.
23. *Badea L.*: Standardizarea, 8, nr. 11, 5, 1956.
24. *Berger D. E., Campbell G. G.*: Chem. Eng. Progress, 51, 8, nr. 348, 1955.
25. *Pollard A.*: Chem. and Process Eng. 35, nr. 11, 335. 1954.
26. *Pollard A.*: Chem. and Process Eng. 36, nr. 1, 10, 1955.

CROMATOGRAFIA

PRINCIPII GENERALE, APLICAŢII

Dr. farm. M. STERESCU

NUMELE „cromatografie" este astăzi foarte răspîndit. Ce este cromatografia a căutat să ne arate M a r t i n [1] unul din descoperitorii cromatografiei de repartiţie, care a definit-o astfel : „Esenţa cromatografiei este percolarea uniformă a unui fluid printr-o coloană de substanţă, mai mult sau mai puţin fin divizată, care reţine selectiv, printr-un mijloc oarecare, anumiţi componenţi ai fluidului".

Nu cred că aşi putea arăta mai clar rolul şi importanţa cromatografiei, decît citînd pe marele chimist P. K a r r e r, care la congresul de chimie din 1947 a spus :„Nici o altă descoperire nu a exercitat o influenţă atît de mare şi nu a mărit domeniul de cercetare al chimistului organician, ca analiza de adsorbţie cromatografică a lui Ţ s w e t t".

Dar cum a apă ut şi cînd a apărut pentru prima oară această tehnică ?

Pentru a afla, este interesant şi instructiv să aruncăm o scurtă privire asupra evoluţiei ideilor, în legătură cu această mare cucerire ştiinţifică.

Plinius cel tînăr, care a trăit în secolul I al erei noastre, pare să fi fost cel dintîi om de ştinţă care a aplicat hîrtia pe care o avea la dispoziţie (papirusul) în scopuri analitice. El a întrebuinţat papirusul impregnat cu tanin la identificarea sărurilor de fier.

Vor trebui să treacă multe sute de ani, pentru a întîlni analiza de contact, citată ca o metodă analitică curentă. Pe la 1850, R u n g e, marele chimist german, folosea analiza de contact pentru identificarea coloranţilor [2].

Cîţiva ani mai tîrziu, S c h ö n b e i n [3] a studiat legile separării prin capilaritate şi a definit pentru prima dată noţiunea de „înălţime relativă de ridicare", o noţiune identică cu aceea de „factor de retenţie (*Rf*)", folosită în cromatografia pe hîrtie.

Analiza capilară a fost mult dezvoltată de G o e p p e l s r ö e d e r [3] elev şi colaborator a lui S c h ö n b e i n, care a aplicat-o în domenii foarte variate.

La începutul secolului al XX-lea, toate aceste idei sînt interpretate în mod genial de savantul botanist rus Ţ s w e t t [4]. El a înlocuit hîrtia cu o coloană de carbonat de calciu. Prin partea superioară a acestei coloane, a turnat o soluţie extractivă, din frunze verzi, în eter de petrol. Componenţii respectivi coloraţi, s-au situat pe coloană la diferite înălţimi, sub formă de zone colorate şi bine distincte.

Ţ s w e t t nu s-a mulţumit, însă, numai cu acest succes, ci a încercat şi a izbutit să antreneze prin spălare cu acelaşi solvent sau cu un alt solvent, diferitele zone colorate. Această operaţie de spălare se numeşte *eluare sau developare*, iar solventul folosit poartă numele de *eluant sau developant.*

Ţ s w e t t a numit metoda sa „cromatografie", după denumirile greceşti : „khroma (culoare)" şi „grafein (a scrie)"şi astfel a apărut *cromatografia.*

Cromatografia nu a rămas aşa cum a fost concepută de Ţ s w e t t, ci s-a dezvoltat mai departe. Pentru acest motiv şi pentru a o deosebi de alte genuri de cromatografie, metoda lui Ţ s w e t t, a fost denumită „cromatografia de adsorbţie".

În 1941, M a r t i n şi S y n g e [5] au avut ideea să încerce să reproducă pe o coloană de silicagel, procesele de repartiţie ale unei substanţe, între două faze lichide nemiscibile. Succesul a întrecut toate aşteptările : amestecuri de aminoacizi acetilaţi, care rezistaseră pînă atunci tuturor încercărilor, au putut fi separate cu mare uşurinţă şi astfel a apărut *cromatografia de repartiţie pe coloană.*

În 1944, G o r d o n, C o n s d e n şi M a r t i n [6] au înlocuit silicagelul cu hîrtie de filtru. Hîrtia de filtru a devenit astfel suportul material al noii metode, care a revoluţionat chimia analitică şi astfel a apărut ca o variantă a cromatografiei de repartiţie, *cromatografia pe hîrtie.*

Cromatografia prin schimb de ioni este un proces de adsorbţie, care se caracterizează printr-o distribuţie a unei specii de ioni, între o fază predominantă şi o interfază.

Schimbătorii de ioni sînt substanţe insolubile, care pot lega ioni, în aşa fel, ca aceştia să poată fi înlocuiţi uşor şi reversibil cu alţi ioni din soluţie în contact cu schimbătorul de ioni.

Cromatografia prin schimb de ioni a căpătat o importanţă deosebită în ultimii ani, atît din punct de vedere analitic, cît şi din punct de vedere industrial.

*

Din cele expuse pînă acum se poate vedea că cromatografia se poate împărţi în trei mari grupe :

I. Cromatografia de adsorbţie.

II. Cromatografia de repartiţie cu varianta cea mai importantă, cromatografia pe hîrtie.

II. Cromatografia prin schimb de ioni.

În cele ce urmează vom căuta să precizăm principiile teoretice generale, care stau la baza acestei tehnici, insistînd în acelaşi timp şi asupra importanţei practice pe care o prezintă aceste metode.

*

Cronologic, prima tehnică care a găsit o aplicare practică a fost aceea propusă de Ţ s w e t t, cromatografia de adsorbţie.

Pentru a ne fixa ideile este necesar să definim cîţiva termeni şi cîteva noţiuni, care vor fi întîlnite des în cursul expunerii noastre şi care sînt acceptate în cromatografie, cîte odată cu un sens mai precis decît în vorbirea curentă.

Se spune că o substanţă este adsorbită : *„cînd concentraţia substanţei într-o suprafaţă de separare, este mai mare decît în interiorul fazelor în contact* [7]".

Substanţa adsorbită se numeşte *„adsorbtiv"* sau *„adsorbat"* iar faza pe care are loc adsorbţia a fost denumită *„adsorbent"* sau *„adsorbant"*. Unii autori înţeleg însă, prin absorbat, atît adsorbantul cît şi substanţa adsorbită [7]. Dizolvarea unei substanţe adsorbite pe o coloană, de către un eluant oarecare, se numeşte *„desorbţie"*.

Procesele în care schimburile de energie sînt mici, s-au numit *„adsorbţii van der Waals"* sau *„fizice"* spre deosebire de acelea la care schimburile de energie sînt mai mari şi care au fost intitulate *„adsorbţii chimice"* sau *„chemisorbţii"* [7].

În expunerea noastră asupra cromatografiei de adsorbţie ne vom referi numai la cele dintîi, adică la adsorbţii „van der Waals" sau „fizice".

Prin *coloană de adsorbţie* se înţelege, în general un tub de sticlă, lung de circa 20—25 cm, cu diametrul interior de circa 1—2 cm, umplut, după o anumită tehnică, cu o pulbere adsorbantă oarecare (oxid de aluminiu, oxid de magneziu etc.).

În continuare vom prezenta alte cîteva aspecte ale cromatografiei de adsorbţie, necesare înţelegerii acestei tehnici.

Ţswett a folosit ca suport în încercările sale diferite pulberi : zaharoză, carbonat de calciu etc. El se exprima astfel asupra posibilităţor metodei sale : „Ca şi razele de lumină din spectru, tot atît de ordonat se separă în coloana de carbonat de calciu diferitele componente ale unui amestec de coloranţi, care pot fi apoi determinaţi calitativ şi cantitativ [4].

Procedeul cromatografiei de adsorbţie poate fi generalizat după cum urmează [7] :

Dacă soluţia care este adusă pe coloană conţine o singură substanţă, iar adsorbantul are o mare capacitate de adsorbţie

substanţa va fi adsorbită chiar la capătul de sus al coloanei. Soluţia sărăcită va continua să se scurgă spre capătul de jos al coloanei. Locul soluţiei sărăcite îl va lua o altă solutie proaspătă, cu concentraţia iniţială; această soluţie va ceda absorbantului noi cantităţi de substanţă pînă ce concentraţia substanţei adsorbite ajunge la echilibru cu soluţia, la concentraţia iniţială.

În cazurile favorabile, soluţia sărăcită poate depune întreaga cantitate de substanţă pe adsorbant, scurgîndu se din coloană ca solvent pur; pe coloană se formează astfel o zonă de substanţă adsorbită.

În cazul în care soluţia conţine două substanţe, fenomenul este în esenţă acelaşi cu cel de mai sus, complicat eventual prin interacţiunea şi suprapunerea proceselor de adsorbţie ale fiecărei substanţe dizolvate.

Dacă cele două substanţe sînt adsorbite în proporţii aproximativ egale, ele vor fi la început adsorbite într-o zonă mixtă, la capătul de sus al coloanei. Pe măsură ce lichidul se

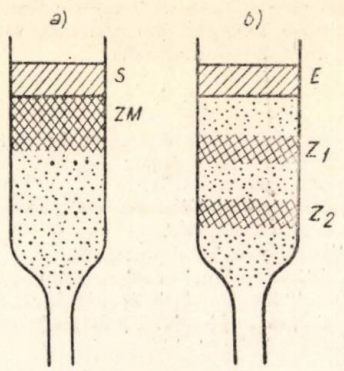


Fig. 1. Cromatograma unui amestec binar

a) S — soluţie cu doi componenţi; ZM — zona mixtă iniţială a fost formată;
b) E — eluant; Z_1 Z_2 — cromatograma a fost developată şi cele două zone au fost separate.

scurge, încep să apară două zone, şi anume, substanţa cea mai puţin adsorbită se va găsi în partea de jos a zonei mixte. Fenomenul acesta se observă, deoarece substanţa cea mai puternic adsorbită o deplasează pe cealaltă.

Bineînţeles că pentru a putea urmări aceste fenomene, este necesar ca cele două substanţe să fie diferit colorate.

Această primă fază a cromatografiei de adsorbţie este completă în momentul în care întreaga cantitate de substanţă din soluţie a fost adsorbită; se spune că *„substanţa sau substanţele au fost aplicate pe coloana adsorbantului şi că zona mixtă iniţială a fost formată* [4].

A doua fază, denumită *„developarea cromatogramei"* are rolul de a separa substanţele adsorbite, în zone individuale.

Pentru aceasta se toarnă un solvent potrivit deasupra coloanei, chiar în momentul în care pătrund în coloană ultimile resturi ale primului solvent, pentru a evita pătrunderea aerului.

Solventul (eluantul) dizolvă substanţele adsorbite printr-un proces de desorbţie.

După cum a arătat şi Tswett [4]; „Eluantul porneşte cu concentraţie zero, se îmbogăţeşte pe drum, pînă se ajunge la o concentraţie maximă şi apoi revine la concentraţia zero, după ce a depus sabstanţa într-o porţiune inferioară a coloanei". În acest moment se spune că, coloana a fost developată.

În fig. 1 prezentăm schematic procesele care au loc în cazul cromatogramei de adsorbţie a unui amestec binar.

În unele cazuri, substanţele adsorbite pot fi antrenate de eluant şi se pot scurge prin partea inferioară a coloanei. Aceste zone pot fi colectate pe rînd, Zechmeister numeşte o astfel de cromatogramă *„cromatogramă lichidă"* [8].

Zonele care rămîn pe coloană pot fi separate mecanic, iar substanţa din fiecare zonă poate fi recuperată prin eluare cu un eluant corespunzător.

Deşi iniţial, prin cromatografie se înţelegea adsorbţia selectivă, într-o coloană, a unor substanţe colorate diferit, astăzi acest termen se referă şi la determinări la care nu intervin zone colorate.

În acest din urmă caz, zonele se pun în evidenţă prin reacţii de culoare, fluorescenţă etc.

Definiţia fenomenului de adsorbţie, arătată mai înainte, se bazează numai pe măsurători de concentraţie; asupra mecanismului intern al procesului, există numeroase ipoteze care nu au fost încă verificate suficient şi asupra cărora nu vom insista.

În literatură se întîlnesc mai multe relaţii matematice, ecuaţii, care permit să se studieze adsorbţia prin determinări de concentraţii. Aceste ecuaţii nu sînt însă valabile decît în anumite limite, destul de strînse.

Ecuaţiile *„Freundlich"* *„Langmuir"* sînt cel mai curent folosite.

Se admite că la concentraţii mici, cantitatea adsorbită de 1 g de adsorbant este proporţională, de obicei, cu concentraţia c, adică:

$$x/m = Kc \qquad (1)$$

în care:

x este greutatea sau numărul de moli de substanţă adsorbită;

m — grame de adsorbant.

Ecuaţia „Freundlich" [9] care se bazează pe relaţia (1) se scrie:

$$x/m = Kc^n \text{ sau } x/m = Kc^{1/n} \qquad (2)$$

La concentraţii medii, valorile obţinute sînt corecte, dar la concentraţii foarte mici, ecuaţia nu este liniară, iar la concentraţii mari nu se apropie de o valoare constantă, pentru adsorbţie, aşa cum ar fi normal.

Ecuaţia „Freundlich" se poate scrie şi logaritmic:

$$\log x/m = \log K + n \log e. \qquad (3)$$

Datele verifică această ecuaţie pentru intervalul în care graficul log (x/m) faţă de log c este o linie dreaptă.

Ecuaţia „Langmuir" [10] a fost derivată pornind de la consideraţia că o moleculă de gaz, lovind o suprafaţă solidă, impermeabilă şi perfect omogenă, poate ricoşa sau se poate condensa, pentru un timp mai lung sau mai scurt, pe suprafaţa respectivă. Langmuir a mai considerat că forţele de atracţie respective erau de aşa natură încît stratul adsorbit era monomolecular.

În cazul cînd avem de examinat o interfază solid-lichid (soluţie) ecuaţia Langmuir se poate scrie:

$$x/m = k_1k_2c/(1 + k_1c) \qquad (4)$$

Această ecuaţie verifică datele unei adsorbţii pentru un interval destul de mare de concentraţii, adică are un domeniu de aplicaţie mai mare decît ecuaţia „Freundlich".

La concentraţii mici, ecuaţia (4) se reduce la:

$$x/m = k_1k_2c \qquad (5)$$

iar la concentraţii mari are valoarea aproximativă

$$x/m = k_2 \qquad (6)$$

Ecuaţiile (2), (3) şi (4) pot fi reprezentate grafic prin izotermele din fig. 2, 3, 4.

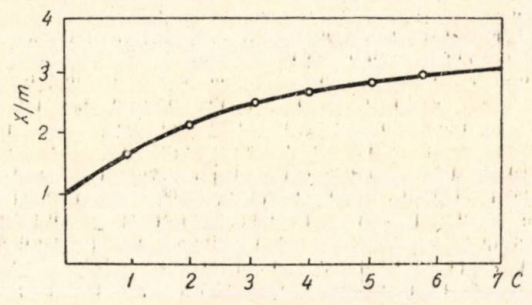


Fig. 2 Izotermă tip „Freundlich"

Numeroşi alţi cercetători şi matematicieni au căutat să dezvolte bazele teoretice ale cromatografiei. Alături de Wilson [11] Devault [12] şi Weiss [13] trebuie să

citäm şcoala sovietică care prin: Silov, Dubinin, Cimutov, Frumkin, Bresler, Samsonov şi alţii [14] a adus o contribuţie esenţială la dezvoltarea teoriei cromatografiei.

Pentru a-i mări specificitatea şi precizia, cromatografia de adsorbţie s-a asociat cu alte metode fizico-chimice mo-

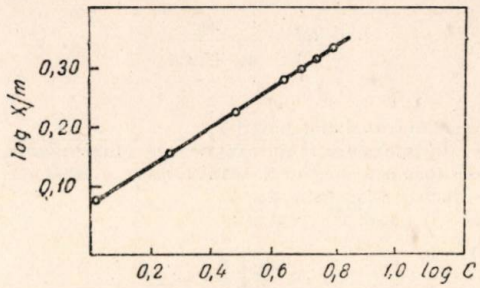


Fig. 3 Izotermă tip „Freundlich" logaritmică

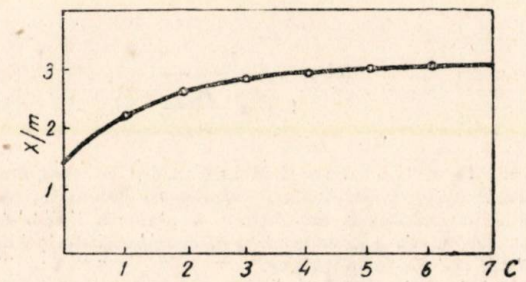


Fig. 4 Izotermă tip „Langmuir"

derne: spectrofotometrice, polarimetrice, refractometrice, polarografice etc.

Cromatografia de adsorbţie este în primul rînd o metodă analitică.

Ea a fost aplicată la separarea amestecurilor de hidrocarburi alifatice şi aromatice, saturate şi nesaturate, în stare gazoasă sau în stare lichidă [15] [16] etc.

Ca exemplu de aplicaţie analitică citez şi micrometoda stabilită de cerectătorul sovietic Kovereg, pentru dozarea alcaloizilor tropici din plante. Această metodă se bazează pe separarea alcaloizilor baze, de pigmenţii coloraţi, dintr-o soluţie extractivă, eterică, folosind adorbţia, pe o coloană de oxid de magneziu. Micrometoda reprezintă o simplificare apreciabilă a metodelor folosite curent pentru dozarea alcaloizilor tropici [17[.

Cromatografia de adsorbţie a fost şi este încă, adeseori, aplicată şi în scopuri industriale, preparative. De exemplu la purificarea clorofilei, la separarea carotenilor, la extragerea şi purificarea vitaminei B_{12}, la purificarea penicilinei şi streptomicinei etc.

După aceste cîteva consideraţii asupra cromatografiei de adsorbţie, să descrim în continuare, în ordinea pe care ne-am propus-o, cromatografia de repartiţie, cu varianta sa cea mai importantă, cromatografia pe hîrtie.

Înainte însă de a începe această expunere, să insistăm puţin asupra *distribuţiei în contracurent*. Acest proces de separare, în execuţia sa cea mai simplă, este cunoscut de mult; este vorba de repartiţia unei substanţe între doi solvenţi nemiscibili, într-o serie de pîlnii de separare. În fiecare pîlnie de separare se găseşte un anumit volum dintr-un lichid care constituie faza staţionară. O trecere succesivă a unui alt lichid, care constituie faza imobilă, de la o pîlnie la alta, urmată de agitare, va aduce după sine o repartiţie a substanţei între cele două faze.

În 1941, Martin şi Synge [5] au reuşit să separe un amestec de aminoacizi, într-un aparat de distribuţie în contracurent, construit de ei.

Din punctul nostru de vedere, distribuţia în contracurent prezintă o importanţă de prim ordin, pentru considerentul că cromatografia de repartiţie nu este altceva decît transpunerea distribuţiei în contracurent pe o coloană şi această idee remarcabilă au avut-o Martin şi Synge [5]. Ideea lor a însemnat un uriaş progres în ceea ce priveşte posibilităţile de separare ale celor mai diferite amestecuri.

Autorii au folosit pentru separarea unui amestec de aminoacizi acetilaţi, în locul cromatografiei de adsorbţie obişnuite, pe o coloană de Al_2O_3, MgO, etc. două faze fluide dintre care una se găsea ca fază apoasă pe o substanţă suport corespunzătoare. Ca substanţă suport ei au întrebuinţat silicagel, cu un anumit procent de apă (faza staţionară). Prin această coloană umedă au lăsat să se scurgă un solvent organic (faza mobilă). Între cele două faze are loc o repartiţie a substanţelor de cercetat, repartiţie condiţionată de coeficientul de repartiţie al substanţelor, între cele două faze fluide.

Martin şi Synge au studiat procesele din punct de vedere teoretic şi au ajuns la rezultate foarte interesante.

Ei au considerat coloana prin care se scurge lichidul ca fiind formată dintr-un mare număr de micropîlnii de separare în care au loc procesele de repartiţie.

Aplicînd relaţiile matematice folosite în distilarea fracţionată, ei au izbutit să interpreteze matematic cromatografia de repartiţie pe coloană.

Tot ei au introdus, pentru prima oară în cromatografia de repartiţie, noţiunea de *„taler teoretic"*, considerînd că o coloană este formată dintr-un număr foarte mare de mici secţiuni fiecare corespunzînd unui taler teoretic. Înălţimea unui taler teoretic a fost definită ca: *„grosimea stratului în care are loc un proces de repartiţie cantitativ, al substanţei, între cele două faze"*.

Autorii au calculat că înălţimea unui taler teoretic în coloanele cromatografice, nu depăşeşte 0,002 cm. Cifra aceasta ne permite să ne facem o idee de posibilităţile de separare ale unei astfel de „coloane", dacă luăm în considerare faptul că înălţimea unui taler la cea mai bună coloană de fracţionare depăşeşte 1 cm.

Martin şi Synge [5] au stabilit o relaţie între coeficientul de repartiţie „α" al unei substanţe şi valoarea „*R*" pentru o zonă a substanţei pe coloană. Relaţia între cei doi termeni este:

$$R = \frac{A}{A_L + \alpha A_s} \quad \text{sau} \quad \alpha = \frac{A}{RA_s} - \frac{A_L}{A_s} \qquad (7)$$

în care:

R este deplasarea poziţiei de maximă concentraţie a substanţei comparativ cu deplasarea suprafeţei fazei mobile;

A — suprafaţa secţiunii transversale a tubului sau a coloanei;

A_s — suprafaţa secţiunii transversale a fazei staţionare;

A_L — suprafaţa secţiunii transversale a fazei mobile.

Valoarea R a servit la caracterizarea substanţelor studiate şi autorii au calculat valorile R pentru un număr mare de aminoacizi acetilaţi.

Cromatografia de repartiţie pe coloană a fost şi mai este încă folosită, mai ales ca metodă analitică.

Citez ca o aplicaţie foarte valoroasă a cromatografiei de repartiţie pe coloană, dozarea izomerului γ din HCH brut, stabilită de cercetătorii sovietici Fuks şi Cetverikova [18].

Metoda a fost modificată de Granger şi Zwilling [19] şi de ing. chimist I. Harati [20].

Cu timpul s-a observat că silicagelul nu este o substanţă indiferentă fizic şi în unele cazuri, fenomene de adsorbţie impiedecau repartiţia substanţelor între cele două faze. Astfel de fenomene s-au observat la încercările de separare ale aminoacizilor prin cromatografia de repartiţie pe coloană.

Pentru aceste motive, Gordon, Martin şi Synge au propus ca purtători ai fazei staţionare şi alte substanţe: kieselgur, praf de sticlă, celuloză, etc. şi pentru că hîrtia este tot celuloză, în anul 1944, Consden, Gordon şi Martin [6] au descris pentru prima oară separarea unor cantităţi foarte mici de aminoacizi prin cromatografia pe hîrtie.

Cromatografia pe hîrtie se bazează pe trei idei fundamentale [21]:

1. Folosirea hîrtiei în scopuri analitice (analiza de contact);
2. Separarea substanţelor la deplasarea capilară a soluţiilor în medii poroase [analiza capilară (Schoenbein)];
3. Completarea acestor efecte de separare prin spălare cu solvenţi puri [cromatografia (Tswett)].

De o mare importanţă practică a fost faptul că relaţiile teoretice stabilite şi verificate la repartiţia pe coloană, sînt valabile şi în ceea ce priveşte fenomenele care au loc la suprafaţa celulozei.

Astfel a apărut cromatografia pe hîrtie, una dintre cele mai importante metode analitice, ca o variantă a cromatografiei de repartiţie.

Pentru o mai clară înţelegere, vom defini şi în cazul cromatografiei pe hîrtie cîţiva termeni şi cîteva noţiuni şi vom des-

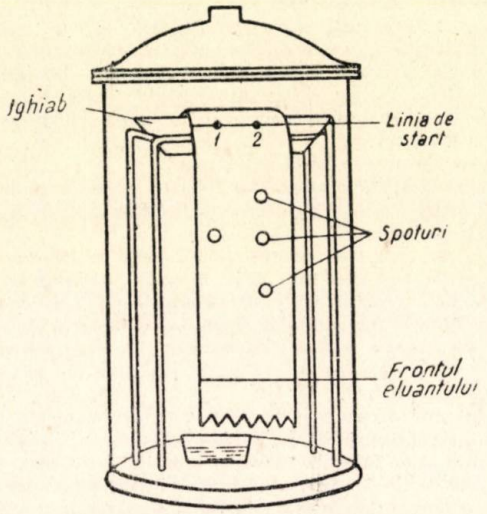


Fig. 5 Vas de cromatografie

crie, foarte rezumativ, obţinerea unei cromatograme prin metoda descendentă (fig. 5).

Pe o făşie de hîrtie de filtru specială (W h a t m a n, Sc h le i c h e r und S c h ü l l, etc) lată de 7—8 cm, se trage cu creionul o linie paralelă cu unul din capete şi la o distanţă de 5—6 cm de acesta. Această linie se numeşte „linie de start".

Se pipetează cu o micropipetă, pe locurile însemnate (*1* şi *2*), volume foarte mici din soluţiile de cercetat (circa 00,1ml) corespunzătoare la 10—20 γ substanţă. După uscare hîrtia se introduce în vasul de cromatografie şi se lasă cîteva ore în contact cu vaporii eluantului; se toarnă apoi eluantul (faza mobilă) în jghiab şi hîrtia se irigă descendent timp de mai multe ore. Extremitatea inferioară a eluantului a fost denumită *„frontul eluantului"*.

Hîrtia se scoate apoi din vas, se usucă, iar petele substanţelor antrenate de eluant, care se mai numesc şi *„spoturi"* sînt puse în evidenţă printr-un mijloc oarecare (reacţii de culoare, fluorescenţă etc.).

Dacă pe locul (*1*) s-a pipetat o substanţă etalon cunoscută, de exemplu acid glutamic, şi dacă la acelaşi nivel cu spotul corespunzător acidului glutamic se găseşte şi un spot al probei de analizat, pipetată pe locul *2*, înseamnă că în proba de analizat se găseşte şi acid glutamic. Se spune că atît acidul glutamic etalon, cît şi acidul glutamic din proba de analizat, au aceeaşi valoare *Rf* (factor de retenţie).

Prin *Rf* (factor de retenţie) se înţelege raportul dintre deplasarea substanţei şi deplasarea eluantului, faţă de linia de start [6].

Pentru a înţelege mai bine diferitele fenomene ce întovăşesc cromatografia pe hîrtie, vom face cîteva consideraţii şi asupra suportului material pe care au loc toate fenomenele considerate: celuloza [22].

După cum se ştie, celuloza este formată din molecule de glucoză, legate între ele în şiruri lungi prin legături β — glucozidice în 1,4 (fig. 6).

Celuloza prezintă la razele X un aspect cristalin, în proporţie de circa 60%, aspect care nu se schimbă prin umezire. Moleculele de glucoză sînt legate între ele, în molecule de celuloză, prin legături de hidrogen. Blocarea grupelor hidroxilice prin legături de hidrogen, explică insolubilitatea celulozei în apă.

În interiorul părţii cristaline se găsesc porţiuni „amorfe", mai puţin regulate decît cele dintîi, caracterizate prin legături de hidrogen mai puţin rigide. Moleculele de apă pătrund mai uşor în aceste porţiuni, formează legături de hidrogen cu moleculele lanţurilor vecine şi provoacă umflarea celulozei.

C o n s d e n, G o r d o n şi M a r t i n [6] au folosit în cazul cromatografiei pe hîrtie, o relaţie matematică care exprimă raportul dintre coeficientul de repartiţie şi viteza de deplasare.

$$Rf = \frac{A_L}{A_L + \alpha A_s} \qquad (8)$$

în care:

α este coeficientul de repartiţie;

A_L — suprafaţa secţiunii transversale a fazei mobile;

A_s — suprafaţa secţiunii transversale a fazei staţionare;

R_f — factorul de retenţie.

Formula (8) poate fi scrisă şi:

$$\alpha = \frac{A_L}{A_s}\left(\frac{1}{R_f} - 1\right) \qquad (9)$$

sau

$$R_f = \frac{1}{1 + \alpha \frac{A_s}{A_L}} \qquad (10)$$

C o n s d e n, G o r d o n şi M a r t i n [6] au comparat, la un număr mare de aminoacizi, valorile R_f calculate, cu cele găsite experimental şi au obţinut o perfectă concordanţă. Faptul acesta era o dovadă că şi la cromatografia pe hîrtie, repartiţia are un rol hotărîtor.

Două observaţii au pus totuşi la îndoială principiul repartiţiei în cromatografia pe hîrtie.

1. S-a observat [6] că se pot efectua separări prin cromatografia pe hîrtie, folosind solvenţi organici miscibili cu apa, fapt care ar părea să contrazică, la prima vedere principiul repartiţiei.

M a r t i n [23] explică această observaţie, arătînd că faza staţionară, formată prin pătrunderea apei în celuloza amorfă, poate fi comparată cu o soluţie concentrată de polizaharide solubilă, sub formă de gel.

2. S-au observat în anumite cazuri şi fenomene de adsorbţie [24], ceea ce i-a determinat pe unii autori să încerce

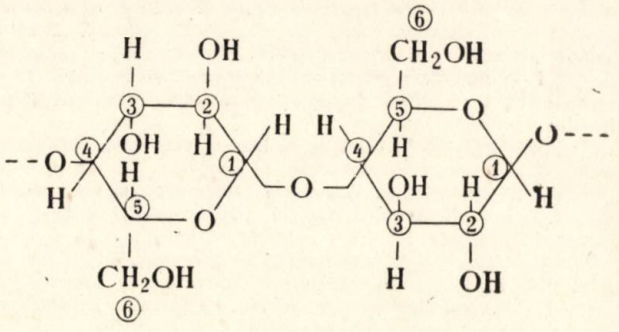


Fig. 6. Detalii din molecula de celuloză

să explice mecanismul cromatografiei pe hîrtie, prin fenomene pe adsorbţie.

Dacă aceasta ar fi realitatea, în locurile în care suprafaţa este saturată cu o substanţă, adică în mijlocul spoturilor ar trebui să rămînă în soluţie o cantitate mai mare de substanţă. Acest fapt ar trage după sine o viteză de deplasare mai mare, în acest punct, adică o valoare R_f mai mare, ceea ce în realitate nu este cazul [22].

S c h u t e [25] a încercat să stabilească în mod ştiinţific motivele pentru care cromatografia pe hîrtie este adeseori întovărăşită de fenomene de adsorbţie.

El a stabilit că fenomenele de adsorbţie se datoresc unor legături ireversibile ale substanţelor, cu celuloza.

S-a observat că, uneori, se obţin cromatograme anormale în cazuri în care ar fi trebuit să se obţină cromatograme de

repartiție normale. Autorul a stabilit că doi factori sînt răspunzători de aceste fenomene. Acești factori sînt [25]:

1. Concentrația substanței dizolvate este funcție de formarea de ioni.

2. Apariția de schimburi de ioni în hîrtie.

Aceste aspecte anormale ale cromatogramelor s-au întîlnit mai ales în cromatografia pe hîrtie a bazelor și acizilor organici.

La repartiția unei substanțe disociabile va trebui să se țină seamă de faptul că, repartiția în acest caz este funcție de două mărimi fizice (coeficientul de repartiție și constanta de disociere) și de o condiție experimentală: valoarea *p*H-ului fazei apoase [22].

Schimbul de ioni poate avea de asemenea, un rol important în cromatografia pe hîrtie. Funcția ca schimbător de ioni a hîrtiei este cunoscută de mult și se datorește desigur și grupelor carboxilice formate prin oxidarea grupelor oxidrilice, la prelucrarea hîrtiei [22].

Pentru a verifica hîrtia de filtru din acest punct de vedere, Schute a folosit acizi organici și alcaloizi.

Ca acid a folosit acidul salicilic și a observat că ionul de H^+ a fost reținut pe parcurs în proporție de 0,55 milimoli/m² hîrtie, în timp ce anionul a fost pus în evidență în frontul eluantului.

Comportarea ionului de H^+ nu poate fi explicată decît printr-un schimb cu un ion din hîrtie (Ca^{2+}) care poate compensa electric ionul de salicilat.

Reacții de înlocuire asemănătoare pot avea loc și în cazul alcaloizilor. Moleculele de alcaloid (de exemplu atropina) în mersul lor au fost legate de ionii de H^+ și nu au mai putut fi antrenate prin eluare cu apă. Atropina a putut fi totuși eluată cu o soluție de electrolit (KCl 0.2 *n*). În acest din urmă caz se poate socoti că are loc o înlocuire a ionului de alcaloid cu un ion de K^+.

Schimbul de ioni poate fi deci cauza unor fenomene supărătoare în cromatografia pe hîrtie.

Cromatografia pe hîrtie a dat prilej oamenilor de știință să studieze diferite aspecte de structură chimică.

Martin [26] a pornit de la ideea că fiecare grupă funcțională dintr-o moleculă, posedă un anumit potențial chimic și a încercat să ajungă la relații cantitative în ceea ce privește mecanismul de repartiție al unei substanțe între doi solvenți nemiscibili.

O substanță anumită, care conține mai multe grupe funcționale, va avea un potențial chimic egal cu suma potențialelor grupelor respective: coeficientul de repartiție al unei astfel de substanțe depinde de natura grupelor funcționale și de natura solvenților și nu este influențat de restul moleculei.

Faptul acesta explică dece izomerii se pot separa cu greutate, în timp ce termenii unei serii homologe, care au potențiale diferite, se pot separa ușor (de exemplu aminoacizii).

Cromatografia pe hîrtie ne oferă o metodă analitică, sensibilă și specifică, în cazurile în care alte metode chimice sau fizico-chimice nu ne pot fi de folos.

Ca exemple mai interesante de aplicații ale cromatografiei pe hîrtie citățm:

Identificarea și dozarea aminoacizilor, vitaminelor, alcaloizilor, zaharurilor, coloranților sintetici etc, din cele mai variate amestecuri.

Studiul descompunerii vitaminelor, hormonilor etc.

Identificarea și dozarea substanțelor anorganice (cationi și anioni) din amestecuri.

În ultimii ani, cromatografia pe hîrtie a fost mult perfecționată: se lucrează cu hîrtie impregnată, s-au propus diferite modele de hîrtie rotundă, s-a asociat cu metode spectrale, polarografice etc.

Toate aceste perfecționări au deschis larg cele mai variate posibilități de aplicare ale cromatografiei pe hîrtie.

*

Cromatografia prin schimb de ioni reprezintă cea de a treia subdiviziune a cromatografiei.

Primii schimbători de ioni au fost silicații care au avut întrebuințări destul de limitate.

Aplicațiile schimbătorilor de ioni au luat o mare dezvoltare odată cu apariția rășinilor sintetice [27].

Schimbătorii de ioni sînt polimeri sau macromolecule și sînt clasificați în schimbători de ioni anorganici și schimbători de ioni organici. În fiecare din cele două clase, schimbătorii de ioni pot fi împărțiți în cationiți și anioniți.

Cationiții sînt în general de două tipuri: zeolite și substanțe înrudite (substanțe anorganice) și rășini sintetice sau cărbune tratat. Schimbul de ioni, în cazul cationiților poate fi generalizat după cum urmează:

$$A^-M_1^+ + M_2^+ \rightleftarrows A^-M_2^+ + M_1^+$$

în care M_1^+ și M_2^+ sînt cationii care se înlocuiesc reciproc. În cationiți se pot întîlni următoarele tipuri de grupe funcționale:

$$-\overset{|}{\underset{|}{SiO^-Na^+}}, -\overset{|}{\underset{|}{Al-O^-Na^+}}, -SO_3^-H^+, -CO_2^-H^+, -O^-H^+$$

Anioniții pot fi împărțiți după aceleași criterii în două clase. Comportarea lor poate fi generalizată prin formula:

$$B^+A_1^- + A_1^+ \rightleftarrows B^+A_2^- + A_1^+$$

în care A^-_1 și A^-_2 sînt anionii care se înlocuiesc reciproc.

Grupele funcționale ale anioniților sînt în general *amine primare, secundare sau terțiare, sau ionul de amoniu cvaternar.*

Primele trei tipuri arată același mecanism: într-un mediu care cedează protoni (soluții apoase) se formează ionul amoniu:

$$\begin{array}{c} | \\ -N: \\ | \end{array} + HOH \rightleftarrows \begin{array}{c} | \\ -N^+:H \\ | \end{array} + HOH$$

Ionul amoniu poate lega apoi un anion. În ceea ce privește tipul „amoniu cvaternar" acesta acționează după același principiu ca ionul amoniu.

Schimbul de ioni poate fi reprezentat și interpretat printr-o izotermă de adsorbție cu reacția de echilibru corespunzătoare.

Procesul de schimb poate fi tratat și din punct de vedere al vitezei celor două reacții care au loc.

Ecuațiile la care s-a ajuns au permis folosirea schimbului de ioni în scopuri practice.

Datele experimentale nu permit însă întotdeauna să se dea o explicație a mecanismului care are loc în schimbul de ioni.

Factorii care influențează aceste procese nu sînt toți cunoscuți; dintre cei cunoscuți citățm [7]:

1. Existența mai multor tipuri de grupe funcționale.
2. Porozitatea.
3. Densitatea porțiunilor polare.
4. Gradul de hidratare al ionilor.
5. Dizolvarea moleculelor organice în rășini.
6. Schimbarea volumului rășinii în urma schimbării *p*H-ului soluției.

Ca exemple mai interesante de aplicație ale cromatografiei prin schimb de ioni, citățm după Riabcicov și Terentieva [28].

1. *Aplicații industriale*

a) Extragerea metalelor care se găsesc în apele industriale în cantități mici.

b) Epurarea apei.

c) Rafinarea zahărului.

d) Separarea pămînturilor rare etc.

II. *Aplicații în diferite domenii.*

Cationiții și anioniții sînt întrebuințați în agricultură pentru asigurarea unei creșterii normale a plantelor.

În medicină s-a propus folosirea rășinilor schimbătoare de ioni în tratamentul ulcerelor.

III. *Aplicații în chimia analitică.*

a) Determinarea conținutului total în electroliți;

b) Folosirea schimbătorilor de ioni în analiza aliajelor, etc.

Concluzii

S-au prezentat diferitele aspecte ale cromatografiei.

S-a arătat, pentru o mai bună înțelegere, că cromatografia se poate împărți în trei mari grupe:

a) cromatografia de adsorbție;

b) cromatografia de repartiție cu varianta sa cea mai importantă, cromatografia pe hîrtie.

c) cromatografia prin schimb de ioni.

S-au arătat pe scurt aspectele teoretice strict necesare înțelegerii capitolului respectiv, insistîndu-se cît a fost posibil și asupra aplicațiilor practice.

Ceea ce nu trebuie pierdut nici un moment din vedere este că, împărțirea cromatografiei în cele trei subdiviziuni, a fost făcută mai mult dintr-un interes didactic : de multe ori într-o separare cromatografică este greu de spus care dintre fenomenele descrise au loc.

Toate genurile de cromatografie nu sînt, în fond decît aspecte diferite ale aceleași idei fundamentale : lupta științei pentru progres.

Bibliografie

1. *Martin A. J. P.* : Ann. Rev. Biochem, 19, 517, 1950.
2. *Runge F. F.* : Der Bildungstrieb der Stoffe, veranschaulicht in selbstständig gewachsenen in Lichtbildern — Oranienburg 1855.
3. *Goepelsröder F.* : Anregung zum Studium der Kapillaranalyse, Basel, 1906.
4. *Tswett M.* : Ber. dt. bot. Ges. 24, 234, 316, 384, 1906 ; Ber. dt. chem. ges. 41,1. 352,1908 ; 43, 3109, 1910 ; 44. 1124, 1911.
5. *Martin A. J. P.* și *Synge R. L. U.* : Biochem. Journal, 35, 1351, 1941.
6. *Consden R., Gordon A. H.* și *Martin A. J. P.* : Biochem. Jour. 38, 244, 1944.
7. *Cassidy H. Y* : Adsorbtion and Chromatography, London, 1951 pag. 1, 69, 71, 208, 209—11, 267—90.
8. *Zechmeister L.* și *Cholnoki L.* : Die chromatographische Adsorbtionsmethode ed. 1938, pag. 77.
9. *Freundlich H.* : Colloid and Capillary Chemistry-Methods, London, 1926.
10. *Langmuir* : J. Amer. Chem. Soc. 38, 2221, 1916 ; 40, 1361, 1918.
11. *Wilson J. N.* : J. Amer. Chem. Soc. 62, 1583, 1940.
12. *Devault D.* : J. Amer. Chem. Soc. 65, 532, 1943.
13. *Weiss* : J. Amer. Chem. Soc. 297, 1943.
14. *Bresler S. K* și *Sasonov G. V.* : Analele Romîno-Sovietice, nr. 3, 1956, seria Chimie.
15. *Cremer E.* și *Müller R.* : Mikrochim. Acta, 36—7, 553, 1951.
16. *Mair J.* : Amer. N. J. Acad. Sci. 49, 218, 1948.
17. *Koverg D.* : Dări de seamă ale Academiei de Științe Agronomice Lenin, nr. 1, 1949.
18. *Fuks N. A.* și *Cetverikova L. S.* : Jurn. anul. Him. 3,200, 1948.
19. *Granger C.* și *Zwilling I. S.* : Bul. Soc. Chim. France, 873, 1950.
20. *Harati I.* : Revista de Chimie, nr. 2,1956, pag. 101.
21. *Decker P.* : Papierchromatographie. Die Pharmazie 1953.
22. *Braüniger H.* : Grundlagen und allgemeine Fragen der Papierchromatographie, Berlin, 1955, pag, 12, 14, 34, 38.
23. *Martin A. J. P.* : Ann. Rev. Biochim. 19, 517, 542, 1950.
24. *Decker P.* și *Riffart* : Chemiker Ztg. 74, 273, 1950.
25. *Schute* : Dissert. Arbeit —Leiden, 1953.
26. *Martin A. J. P.* : Biochim. Soc. Symposia, 3, 4, 1949.
27. *Adams H.* și *Holmes L. P.* : J. Soc. Chem. Ind. 54, I, T, 1953.
28. *Riabcicov D. I.* și *Terentieva K. A.* : Analele Romîno-Sovietice nr. 2, 1953, seria Chimie.

LABORATOR

DESPRE INDICATORII REDOX IREVERSIBILI (I).

STUDIUL FOTOCOLORIMETRIC ASUPRA METODEI DE TITRARE A STIBILUI CU BROMAT ÎN PREZENȚĂ DE METILORANJ ȘI ROȘU DE METIL

Prof. dr. C. LITEANU și I. MÁTHÉ

TITRAREA cu bromat este una dintre metodele cele mai folosite pentru dozarea stibiului în diferite preparate, aliaje și minereuri. Titrarea stibiului trivalent cu bromat de potasiu în prezența indicatorilor redox ireversibili a fost propusă de S. Györy [1]. După P. Janasch și T. Seidel [2] concentrația acidului clorhidric la această titrare trebuie să fie între 5 — 10 %. Comparînd punctele de echivalență observate la titrarea potențiometrică și cu indicator în aceste condiții de aciditate, E. Zintl și H. Wattenberg [3] au observat că ele, practic, coincid. Dacă concentrația acidului clorhidric crește la 20 %, indicatorul se decolorează după punctul de echivalență, virajul fiind neclar. După J. Kolthoff [4] din cauza formării locale a bromului, în unele cazuri indicatorul poate să se decoloreze chiar înaintea punctului de echivalență ; de aceea se mai adaugă din nou indicator, după care se definitivează titrarea pînă la decolorare. O altă variantă a metodei [5] constă în titrarea în prezență de KBr adăugată la începutul titrării. După S. Györy, titrarea se poate efectua și în prezență de KBr, dar adăugarea acestei substanțe nu este neapărat necesară. Winkler [6] efectuează titrarea în mediu de acid sulfuric, adăugînd bromură de potasiu.

Pentru a clarifica factorii de care depinde virajul indicatorului, deci și exactitatea titrării, în această lucrare se studiază fotocolorimetric decolorarea indicatorului în cursul titrării, cum și viteza și mecanismul decolorării în diferite condiții de lucru.

Partea experimentală. S-a titrat soluție de Sb^{3+} $10^{-1}n$ cu o soluție de $KBrO_3$ în prezența metiloranjului și a roșului de metil, concentrația acidului clorhidric la sfîrșitul titrării fiind 10 %.

Extincția soluției s-a măsurat după fiecare adaos de $KBrO_3$. Paralel, într-o altă probă, în loc de $KBrO_3$ s-a adăugat același volum de hidroxid de potasiu, astfel încît consumul de ioni de hidrogen să fie același ca și la reacția între bromat și Sb^{3+}.

$$3\ Sb^{3+} + BrO_3^- + 6\ H^+ \rightarrow Br^- + 3\ Sb^{5+} + 3\ H_2O \quad (A)$$

Pentru a mări sensibilitatea și exactitatea măsurătorilor fotocolorimetrice s-a folosit pentru determinarea extincțiilor metoda propusă de C. Liteanu [7]. Diferența de extincție între cele două determinări s-a reprezentat grafic în funcție de volumul $KBrO_3$ $10^{-1}n$, adăugat.

Curbele *1* și *2* din fig. 1 reprezintă diferențele de extincție (ΔE) pentru o soluție cu compoziția :

5 ml $SbCl_3$ $10^{-1}n$ + 2 ml H_2O + 3 ml HCl concentrat ($d = 1{,}19$) + 0,5 ml metiloranj 0,01 % (curba *1*), respectiv 5 ml $SbCl_3$ $10^{-1}n$ + 2 ml KBr *m* + 3 ml HCl conc. + 0,5 ml metiloranj 0,01 % (curba *2*).

În figura 2 sînt reprezentate diferențele de extincție folosind roșu de metil ca indicator și anume : curba *1* pentru o soluție de 5 ml $SbCl_3$ $10^{-1}n$ + 2 ml H_2O + 3 ml HCl conc. + 1 ml roșu de metil 0,001 %, și curba *2* pentru o soluție de 5 ml $SbCl_3$ $10^{-1}n$ + 2 ml KBr *m* + 3 ml HCl conc. + 1 ml roșu de metil 0,001 %. După cum se vede din fig. 1 și 2, curbele *1*, decolorarea indicatorului începe chiar de la începutul titrării. Aceasta înseamnă că de la început apare brom elementar, din care cel puțin o parte reacționează ireversibil cu indicatorul, decolorîndu-l. T. G. Raichinștein [8] studiind potențialul redox la punctul de echivalență la titrarea reducătorilor cu bromat, a ajuns la concluzia că în mediu puternic acid, oxidarea reducătorului se face pe socoteala bromului rezultat din reacția între bromat și bromură, apărut la începutul titrării. Rezultatele noastre pot constitui o verificare a acestei ipoteze. După cum se vede din curbele *2*, prin adăugare de bromură reacția între brom și indicator începe mule mai tîrziu, adică bromura este un inhibitor al reacției de

decolorare a indicatorului. După ultima picătură de bromat adăugat, indicatorul se decolorează foarte încet, fiind nevoie în aceste condiţii de lucru, pentru stabilizarea extincţiei, de

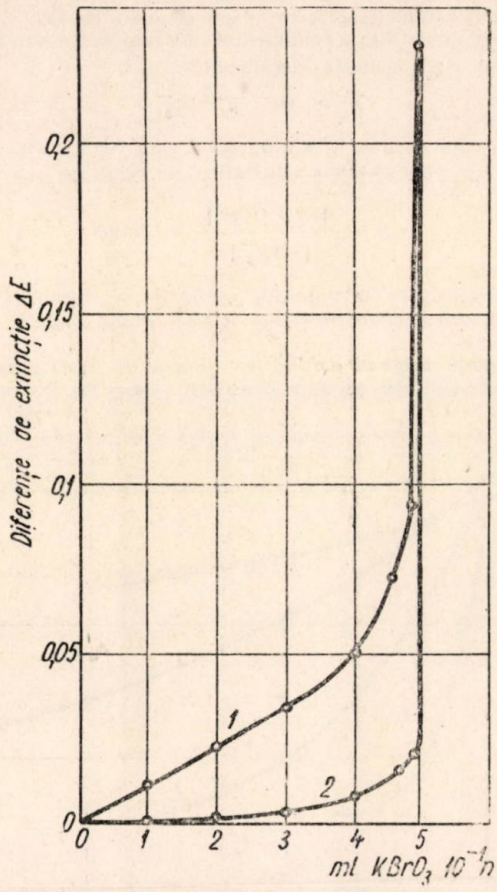


Fig. 1. Curba *1*: 5 ml $SbCl_3$ 10^{-1} *n* + 2 ml H_2O + 3 ml HCl conc. + 0.5 ml metiloranj 0,01%. Curba *2*: 5 ml $SbCl_3$ 10^{-1} *n* + 2 ml KBr *m* + 3 ml HCl conc. + 0,5 ml metiloranj 0,01%.

un timp de 15 minute. Viteza reacţiei între brom şi indicator depinde deci de concentraţia bromurii. Dacă titrăm o soluţie de Sb^{3+} normală, indicatorul se decolorează mai încet şi mai tîrziu decît în cazul titrării unei soluţii $10^{-1}n$. S-au studiat factorii de care depinde viteza de reacţie între indicator şi brom.

Influenţa concentraţiei bromului. S-a urmărit viteza de decolorare fotocolorimetric, variind concentraţia bromului (bromatului), a bromurii, a acidului şi a indicatorului. Cu creşterea concentraţiei bromului (calculată din cantitatea de bromat adăugat) viteza de reacţie creşte (vezi fig. 5). Reprezentînd logaritmul vitezei de reacţie iniţială (pentru $t = 0$) în funcţie de logaritmul concentraţiei bromului, obţinem o dreaptă cu coeficientul unghiular 1,1, adică putem considera că reacţia este de ordinul 1 faţă de brom. S-a studiat de asemenea dependenţa vitezei de reacţie de concentraţia indicatorului, care a fost crescută de 2, 3, 4 ori.

După cum se vede din fig. 3, vitezele iniţiale (tangentele trasate la curbele de viteze pentru $t = 0$) au practic aceeaşi valoare. Aceasta înseamnă că viteza de reacţie nu depinde de concentraţia indicatorului. De aici putem trage concluzia că reacţia merge cel puţin în două etape. Prima etapă lentă, fiind o transformare a bromului într-o formă activă pe care o vom nota cu *Z*.

$$Br_2 \rightarrow Z \text{ (lent)}$$

şi etapa doua rapidă, reacţia între forma activă a bromului şi indicator:

$$\text{Indicator} + Z \rightarrow \text{produs incolor.}$$

Reacţia între brom şi indicator este probabil o bromurare, o adiţie la forma chinoidă a colorantului. Lucrînd în mediu apos, bromul hidrolizează formînd acid hipobromos şi acid bromhidric, conform următorului echilibru:

$$Br_2 + H_2O \rightarrow BrOH + HBr \quad (B)$$

$$Br_2 + H_2O \leftarrow BrOH + HBr \quad (C)$$

$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows BrOH + HBr \quad (BG)$$

Acidul hipobromos format trece cu ioni de hidrogen într-un complex de forma H_2OBr^+ după reacţia [9]:

$$BrOH + H^+ \rightarrow H_2OBr^+ \text{ (lent)} \quad (D)$$

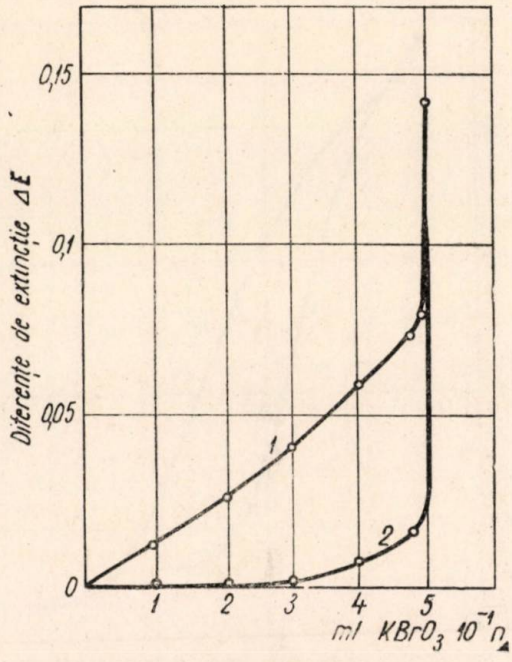


Fig. 2. Curba *1*: 5 ml $SbCl_3$ 10^{-1} *n* + 2 ml H_2O + 3 ml HCl conc. + 1 ml roşu de metil 0,001%. Curba *2*: 5 ml $SbCl_3$ 10^{-1} *n* + 2 ml KBr *m* + 3 ml HCl conc. + 1 ml roşu de metil 0,001%.

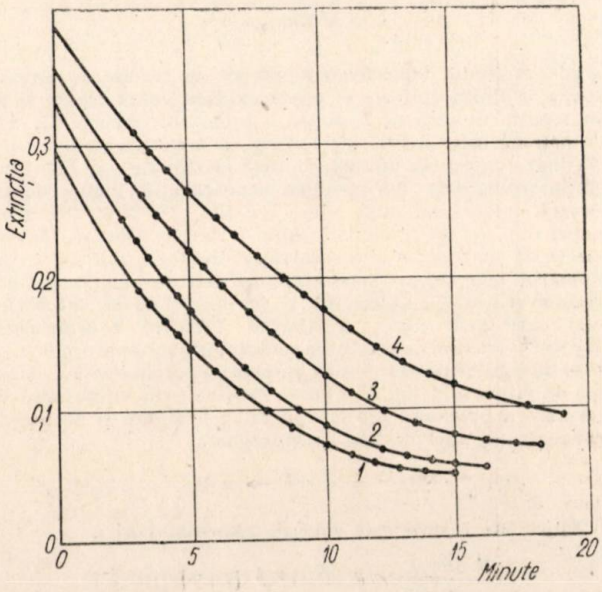


Fig. 3. Curba *1*: 5 ml KBr 10^{-1} *m* + 2 ml H_2O + 3 ml HCl conc. + 0,5 ml metiloranj 0,01% + 0,5 ml $KBrO_3 5.10^{-3}$ *n*. Curba *2*: 5 ml KBr 10^{-1} *n* + 1,5 ml H_2O + 3 ml HCl conc + 1,5 ml metiloranj 0,01% + 0,5 ml $KBrO_3$ 5.10^{-3} *n*. Curba *3*: 5 ml KBr 10^{-1} *n* + 1 ml H_2O + 3 ml HCl conc. + 1,5 ml metiloranj 0,01% + 0,5 ml $KBrO_3$ 5.10^{-3} *n*. Curba *4*.: 5 ml KBr 10^{-1} *n* + 0,5 ml H_2O + 3 ml HCl conc. + 2 ml metiloranj 0,01% + 0,5 ml $KBrO_3$ 5.10^{-3} *n*.

Această moleculă se descompune formînd ionul pozitiv de brom, care cu ionii de Br^- adiţionează la dubla legătură

$$H_2OBr^+ \rightleftarrows H_2O + Br^+ \qquad (E)$$

$$\text{Metiloranj} + Br^+ \rightarrow \text{Produs} \qquad \text{(rapid)} \ (F)$$

Pentru decolorarea unui mol de colorant este suficient un mol de brom. Dacă însă se adaugă brom în exces, legarea bromului de produsul incolor continuă.

Influenţa ionilor de hidrogen : După cum se vede din fig. 4 crescînd concentraţia ionilor de hidrogen (acidului sulfuric) viteza de reacţie creşte.

Dacă concentraţia acidului sulfuric creşte şi mai mult, concentraţia lui ajungînd la valoarea de 1 *n*, viteza de reacţie

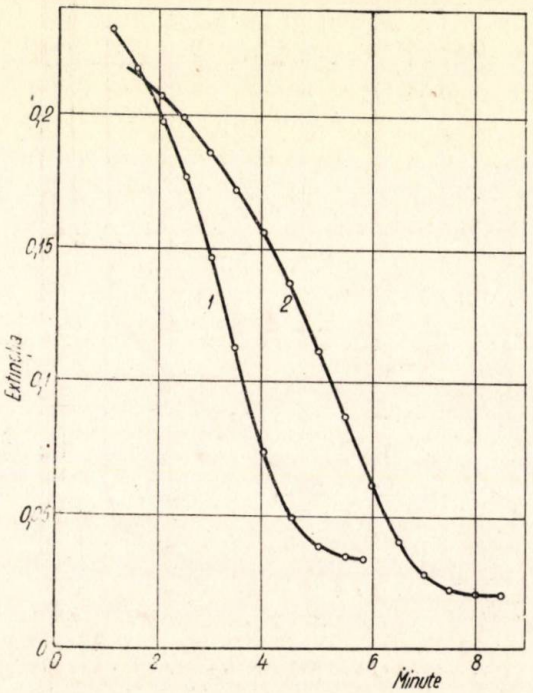


Fig. 4. Curba *1* : 5 ml KBr *m* + 2,5 ml H_2O + 2,5 ml H_2SO_4 $10^{-1}n$ + 0,5 ml metiloranj 0,01% + 0,5 ml $KBrO_3$ 5. $10^{-3}n$: Curba *2* : 5 ml KBr *m* + 3 ml H_2O + 2 ml H_2SO_4 $10^{-1}n$ + 0,5 ml metiloranj 0,01% + 0.5 ml $KBrO_3$ $5.10^{-3}n$.

scade. Această dependenţă a vitezei de reacţie de concentraţia acidului sulfuric se poate explica ţinînd seama şi de de reacţia inversă de hidroliză a bromului (reacţia *C*), care se petrece între acidul hipobromos şi acidul bromhidric nedisociat (reacţie de ordinul III între HOBr, Br^- şi H^+ fiind puţin probabilă). Cu creşterea concentraţiei ionilor de hidrogen creşte mai mult viteza reacţiei (*D*) decît viteza reacţiei (*C*), acidul bromhidric fiind puternic disociat. Cu creşterea şi mai mare a concentraţiei acidului sulfuric creşte numărul moleculelor nedisociate de acid bromhidric, viteza reacţiei (*C*) începe să crească şi la un moment dat devine mai mare decît viteza reacţiei de formare a moleculelor H_2OBr^+ scăzînd concentraţia acidului hipobromos scade şi viteza întregului proces. Forma autocatalitică aparentă a curbelor de viteză din fig. 4 se poate explica prin viteza mică de formare a bromului din reacţia între bromură şi bromat la concentraţii mici de ioni de hidrogen :

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6\ H^+ \rightarrow 3\ Br_2 + 3\ H_2O$$

Viteza de reacţie este dată de expresia [10] :

$$\frac{d\ [Br_2]}{dt} = k\ [H_3O^+]^2\ [Br^-]\ [BrO_3^-]$$

Cu creşterea concentraţiei acidului, viteza devine practic instantanee, odată cu dispariţia formei în S a curbei vitezei de reacţie.

Influenţa concentraţiei bromurii. Studiind influenţa bromurii asupra vitezei de reacţie, rezultatele măsurătorilor arată că scăzînd concentraţia bromurii de potasiu adăugată, de la 1 *m* pînă la 10^{-2} *m*, viteza de reacţie creşte foarte mult.

Acţiunea inhibitoare a bromurii se poate explica prin deplasarea spre stînga a echilibrului (*BC*) şi prin formarea complexului Br_3^- conform echilibrului :

$$Br_2 + Br^- \rightleftarrows Br_3^- \qquad (G)$$

pentru care după A. A. Skobkin [11], N. Lewis şi H. Storch [12] valoarea constantei de echilibru este :

$$K = \frac{[Br_2]\ [KBr]}{[KBr_3^-]} = 0{,}063$$

Prin adăugare de bromură echilibrul se deplasează spre dreapta concentraţia bromului se micşorează, scade şi viteza de reacţie.

Influenţa acidului clorhidric. Viteza de reacţie depinde şi de concentraţia acidului clorhidric. După fig. 5, curba *b*,

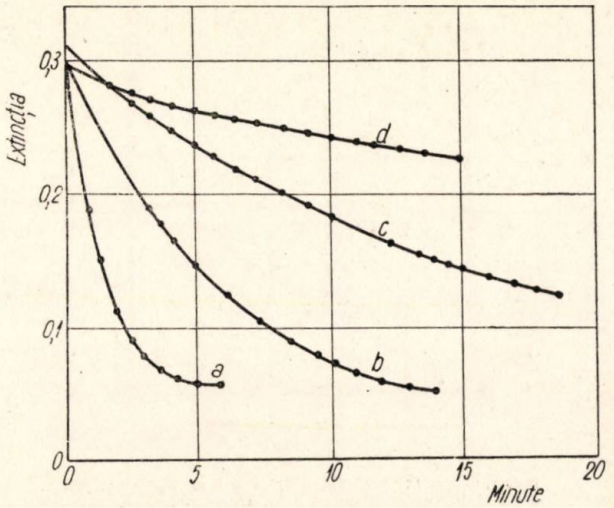


Fig. 5. Curba *a* : 5,ml KBr $10^{-2}m$ + 2,25 ml H_2O + 3 ml HCl conc.+ 0,5 ml metiloranj 0,01% + 0,25 ml $KBrO_3$ $5.10^{-3}n$. Curba *b* : 5 ml KBr 10^{-1} *n* + 2 ml H_2O + 3 ml HCl conc. + 0,5 ml metiloranj 0,01% + 0,5 ml $KBrO_3$ 5.10^{-3} *n*. Curba *c* : 5 ml KBr 10^{-1} *m* + 2ml H_2O + 3 ml HCl conc. + 0,5 ml metiloranj 0,01% + 0,25 ml $KBrO_3$ $5.10^{-3}n$. Curba *d* : 5 ml KBr *m* + 2 ml H_2O + 3 ml HCl conc. + 0,5 metiloranj 0,01% + 0.5 ml $KBrO_3$ $5.10^{-3}n$.

o soluţie de 5 ml KBr 10^{-1} *m* + 3 ml HCl conc. + 2 ml H_2O + 0,5 ml metiloranj 0,01 % + 0,5 ml $KBrO_3$ 5.10^{-3} *n*, se decolorează în 15 minute. Scăzînd concentraţia acidului clorhidric de 3 ori (folosind 1 ml HCl conc. şi 4 ml H_2O) reacţia devine practic instantanee. Această dependenţă se poate explica parţial prin existenţa următorului echilibru între brom şi ionii de clor :

$$Br_2 + Cl^- \rightleftarrows Br_2\ Cl^- \qquad (H)$$

pentru care, după P. Ray şi P. V. Sarkar [13] valoarea constantei de echilibru este :

$$K = \frac{[Br_2]\ [Cl^-]}{[Br_2Cl^-]} = 0{,}708$$

Valoarea ridicată a constantei de echilibru nu explică de ce concentraţia acidului clorhidric are o influenţă mai mare decît concentraţia bromurii asupra vitezei de reacţie. Această dependenţă o înţelegem ţinînd seama de influenţa ionilor de hidrogen asupra vitezei de reacţie, aşa cum s-a arătat anterior. Acidul clorhidric îşi exercită acţiunea asupra vitezei de reacţie atît prin intermediul anionului (deplasînd spre dreapta echilibrul *H*) cît şi prin intermediul cationului (deplasînd spre stînga echilibrul *BC*). Cu scăderea concentraţiei acidului, viteza de reacţie creşte la concentraţii mari de acid. De asemenea înţelegem de ce este

necesară adăugarea bromurii de potasiu în cazul titrării în mediu de acid sulfuric (complexînd bromul), viteza de reacţie scade, indicatorul se decolorează mai aproape de punctul de echivalenţă. Viteza de reacţie între roşu de metil

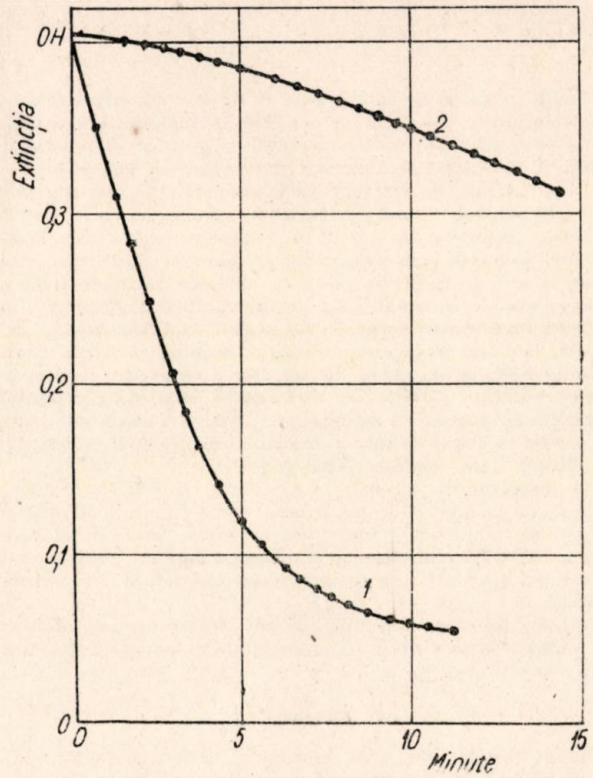


Fig. 6 Curba *1*: 5 ml KBr 10^{-2} *m* + 2 ml H_2O + 3 ml HCl conc. + 0,5 ml roşu de metil 0,01% + 0,5 ml $KBrO_3$ 5.10^{-3} *n* Curba *2*: 5 ml KBr 10^{-1} *m* + 2 ml H_2O + 3 ml HCl conc. + 0,5 ml roşu de metil 0,01% + 0,5 ml $KBrO_3$ 5.10^{-3} *n*.

şi brom depinde de aceeaşi factori ca şi în cazul metiloranjului (fig. 6), constanta de viteză fiind însă mai mică.

Cunoscînd influenţa tuturor factorilor asupra vitezei de reacţie între indicator şi brom, putem explica de ce în anumite condiţii indicatorul se decolorează înainte, în alte condiţii după punctul de echivalenţă determinat potenţiometric. Pentru titrarea potenţiometrică a unei soluţii de 5 ml $SbCl_3$ $10^{-1}n$ +2 ml H_2O + 3 ml HCl conc., s-a folosit 4,96 ml $KBrO_3$ $10^{-1}n$, pe cînd efectuînd titrarea în prezenţă de metiloranj 0,5 ml 0,01 %, indicatorul s-a decolorat la adaosul de 4,92 ml $KBrO_3$. După ultima picătură s-a aşteptat cîteva minute pînă la decolorarea totală a indicatorului. Volumul 4,96 ml $KBrO_3$ $10^{-1}n$ corespunde punctului de inflexiune de pe curba potenţialului redox-volumul de bromat adăugat. După F. L. Hahn şi M. Frommer [14], volumul de inflexiune coincide numai în cazul titrărilor simetrice cu volumul de echivalenţă. Diferenţa între volumul de inflexiune şi cel de echivalenţă $V_i - V_e$ după F. L. Hahn, M. Frommer şi R. Schulze [15] se poate calcula după formula:

$$V_i - V_e = \frac{1 - U^2}{U\dfrac{2U}{U+1}}$$

în care U este numărul moleculelor substanţei de titrat care reacţionează cu o moleculă a reactivului. Din compararea lucrărilor citate [14] şi [15] rezultă că pentru obţinerea diferenţelor în ml trebuie să înmulţim formula cu 10^{-2}. În cazul nostru U fiind egal cu 3, diferenţa va fi — 0,015 ml, adică volumul de echivalenţă este mai mare decît volumul de inflexiune, eroarea de titrare fiind deci mai mare. Folosind roşu de metil, decolorarea indicatorului este la 4,93 ml $KBrO_3$ 10^{-1} *n*. Deci în condiţii de aciditate relativ ridicate (10 % HCl la sfîrşitul titrării) indicatorul se decolorează înainte de echivalenţă. Dacă se adaugă numai 2 ml HCl conc. concentraţia acidului la echivalenţă fiind aproximativ 7,5 %, consumul de bromat este acelaşi, virajul indicatorului după ultima picătură este mult mai rapid şi net, viteza de reacţie între indicator şi brom fiind mai mare. Dacă se adaugă 2 ml KBr *m* în loc de 2 ml H_2O, concentraţia bromurii la echivalenţă fiind $2.10^{-1}m$, consumul de bromat este de 4,98 ml $KBrO_3$ $10^{-1}n$. Viteza de decolorare a indicatorului fiind foarte mică, din acest motiv trebuie titrat foarte încet, mai ales la apropierea punctului de echivalenţă. Este foarte mare pericolul unui consum mai mare de bromat.

Concluzii: Datorită faptului că decolorarea ireversibilă a metiloranjului şi a roşului de metil, care se petrece cu o viteză scăzută, viteza depinzînd de concentraţia acidului clorhidric, a bromurii şi a bromului, indicatorul poate să se decoloreze cu o viteză mai mare (înainte de punctul de echivalenţă) sau mai mică (după punctul de echivalenţă), în funcţie de condiţiile de lucru (aciditate, concentraţia reducătorului). Astfel şi eroarea de titrare este o funcţie de aceşti factori. Un viraj net şi rapid al indicatorului are loc la sfîrşitul titrării pentru o concentraţie a acidului clorhidric între 6 — 10 %. Dar şi în aceste condiţii de aciditate (concentraţia bromurii nefiind mai mare ca $3.10^{-2}m$/l), decolorarea indicatorului are loc înaintea punctului de echivalenţă. În concluzie, pentru a se obţine un viraj net şi cît mai apropiat de punctul de echivalenţă, respectînd condiţiile specificate mai sus, este necesar ca spre sfîrşitul titrării soluţiei să i se adauge o nouă cantitate de indicator. Prin adăugare de KBr, decolorarea indicatorului are loc mai tîrziu, dezavantajul îl constituie însă viteza mică de reacţie şi de aceea titrarea trebuie executată foarte încet, existînd pericolul adaosului unui exces de $KBrO_3$. Totuşi în cazul titrării soluţiilor diluate de Sb^{+3} este necesară adăugarea de KBr. Dacă concentraţia Sb^{3+} este de aşa natură încît la sfîrşitul titrării concentraţia în bromură rezultată este mai mare decît $3.10^{-2}m$/l, soluţia se va dilua în prealabil. Din aceste motive se va lua în analiză o astfel de cantitate de Sb^{3+}, încît la sfîrşitul titrării, concentraţia bromurii care rezultă din reacţia cu bromat să nu depăşească această valoare. Comparînd cei doi indicatori, folosirea metiloranjului faţă de roşu de metil este preferată, din cauza vitezei de decolorare mai mare şi a solubilităţii mai mare în apă.

Lucrarea a fost prezentată la Sesiunea ştiinţifică a Universităţii „V. Babeş" din Cluj, la 14 — 16 decembrie 1956.

Bibliografie

1. *György S.* Z. anal. Chem., 32, 415, 1893.
2. *Janasch P., Seidel T.* Journ. prakt. Chem., 91, 142, 1915.
3. *Zintl E., Wattenberg H.* Ber. Chem. Ges. 56, 472, 1923.
4. *Kolthoff J. M.* Die Massanalyse. Vol. II. Berlin, 1928.
5. *Tsuda T., Sakamoto S.* Ch. Abstr. 8819, 1950.
6. *Brennecke E., Fajans K., Furman N. H., Lang R., Stamm H.* Neuere massanalytische Methoden, Stuttgart, 1937, pag. 87
7. *Liteanu C.* Revista de Chimie, 1, 27, 1954.
8. *Raichinştein T. G.* J. O.H. (Jurnal obşcei himii), 20, 1955, 1950.
9. *Nenițescu C. D.* Tratat elementar de chimie organică, vol. I, Bucureşti, 1956, pag. 266.
10. *Erdey-Gruz, Schay T. G.* Elméleti fizikai kemia, II, Budapest, 1954, pag. 445.
11. *Skobkin A.A.* Z. physik. Chem. 20, 34, 1896.
12. *Lewis N., Storch H.* J. Am. Soc. 39, 2544, 1917.
13. *Ray P., Sarkar P. V.* J. Chem. Soc. 121, 1453, 1923.
14. *Hahn F. L., Frommer M.* Z. physik. Chem. 127, 1,1927.
15. *Hahn F. L., Frommer M., Schulze R.* Z. physik. Chem. 133, 390. 1928.

COMPORTAREA AMINOACIZILOR DEVELOPAȚI CU NINHIDRINĂ ÎN ATMOSFERĂ DE ACID CLORHIDRIC

Chim. I. SZANTAI

IDENTIFICAREA aminoacizilor pe cromatogramă după developarea cu ninhidrină, a fost întotdeauna o problemă destul de dificilă, deoarece valorile *Rf* în general nu sînt constante. Ele pot oscila de la experiență la experiență chiar și cu 15% în același aminoacid [1].

Pentru a înlătura această insuficiență, s-au căutat reacții specifice pentru diverși aminoacizi. Astfel este reacția Sakaguși pentru arginină, reacția Pauli pentru histidină și tirosină, complexul de iodoplatinat pentru aminoacizi sulfurați etc. [2]. Dezavantajul acestor reacții este că pentru fiecare reacție cromatograma trebuie repetată.

Tot pentru rezolvarea acestei probleme s-a introdus reacția cu sarea de sodiu a acidului 1,2-naftochinon-4-sulfonic, care la developare dă colorații diferite cu aminoacizii [3]. Inconvenientul acestei reacții este că sensibilitatea ei este mai redusă decît sensibilitatea reacției cu ninhidrină, lasă unele probleme nerezolvate și lucrînd cu soluția apoasă a reactivului cromatogramele devin în oarecare măsură difuze.

Pornind de la aceste considerente, am căutat o metodă simplă, cu ajutorul căreia se pot identifica aminoacizii problematici, după developare cu ninhidrină. În urma cercetărilor făcute, s-a dovedit că după expunerea cromatogramelor developate cu ninhidrină în atmosferă de acid clorhidric concentrat, culorile spoturilor se schimbă în funcție de aminoacidul respectiv.

Partea experimentală

Cromatogramele pentru experiențele cu aminoacizii cunoscuți s-au efectuat pe hîrtie Whatman nr. 4, cu sistemul de solvenți *n*-butanol + acid formic + apă + alcool etilic (40 + 10 + 40 + 2) și fenol saturat cu apă în atmosferă de amoniac [4]. Cromatograma developată cu ninhidrină 0,1% în *n*-butanol saturat cu apă și uscată în etuvă la temperatura de 105°C, se expune în atmosferă de acid clorhidric timp de un minut, într-un borcan de mărime potrivită cu dop șlefuit. Atmosfera de acid clorhidric se realizează cu acid clorhidric concentrat pus în cutie Petri așezată la fundul borcanului întrebuințat. În timpul expunerii cromatogramelor în atmosferă de acid clorhidric, culoarea spoturilor trece de la violet la roșu-deschis, cu excepția fenilalaninei care devine roșu violet, tirozinei care devine brun violet și prolinei care rămîne galbenă.

După aceasta, cromatograma se scoate din atmosfera de acid clorhidric, se așază la aer liber la temperatura camerii și se observă modificările coloratiei spoturilor în funcție de timp. Modificările acestea sînt prezentate în tabela 1.

După 24 ore, în afară de fenilalanină și acid aspartic care au rămas slab violet și tirozina care a devenit galben deschis, spoturile au primit o colorație slab orange. După 48 ore, culoarea slab violetă a fenilalaninei se modifică, trecînd în orange slab, iar culoarea acidului glutamic trece în orange violet. În acest timp restul spoturilor nu suferă modificări însemnate. După 72 ore acidul aspartic, acidul glutamic, leucina, izoleucina, histidina, alanina și serina devin slab violete, ca după 96 de ore, toți aminoacizii să-și recapete culoarea violetă ce au avut-o înaintea experienței. Excepție fac următorii aminoacizi : tirozina și triptofanul, care se colorează în galben intens, fenilalanina care este galben slab și cistina care rămîne brun deschis.

Cu sistemul de solvenți întrebuințat de noi [4], o deosebită importanță are comportarea leucinelor și fenilalaninei grupei de aminoacizi, histidina, arginina, lizina și triptofanului, identificarea cărora, cu solvenții mai sus indicați cum și cu alți solvenți din practica cromatografică, era problematică.

Menționăm că modificările mai sus arătate se pot observa în condiții optime atunci cînd cantitatea aminoacidului analizat este în jur de 2 — 6 γ.

Concluzii

În atmosferă de acid clorhidric, aminoacizii developați cu ninhidrină, își schimbă coloratia în funcție de aminoacidul respectiv și în funcție de timp. Aceste modificări pot să servească la identificarea acizilor aminați, după developarea cu ninhidrină.

Tabela 1

Nr. crt.	Denumirea aminoacizilor	Modificările coloratiei spoturilor funcție de timp			
		1 min	6 min	20 min	60 min
1	Cistina	orange	galben brun	brun deschis	brun deschis
2	Acid glutamic	orange-roșu	orange	orange	orange
3	Fenilalanină	violet	violet	violet	violet
4	Acid aspartic	roz	roz-violet	roz-violet	roz-violet
5	Tirozină	brun-violet	brun deschis	brun-deschis	brun-deschis
6	Leucina	roz	roz-slab	orange slab	galben-slab
7	Lizina	galben-orange	galben închis	galben închis	galben-închis
8	Izoleucina	roz	roz slab	orange slab	dispare
9	Arginina	roz	roz	roz	roz
10	Valina	roz	orange slab	orange slab	galben-slab
11	Histidina	verde	verde	verde	verde
12	Metionina	orange	orange	orange	orange
13	Glicocol	orange-verde	verde	verde	verde
14	Serina	orange-verde	verde	verde	verde
15	Alfa alanina	roz	orange	orange	orange
16	Triptofan	verde murdar	verde murdar	verde murdar	orange
17	Treonina	galben	galben	galben	galben

Bibliografie

1. *Polonovsky M.*, Exp. Ann. de Biochem. Med. XI, 88, 1950.
2. *Block R. y. Lestrange R., Zweig G.*, Paper Cromatography, 1952.
3. *Mütting H.*, Ztr. für g. inn Med., 13, 638, 1954.
4. *Szantai I.*, Lucrările științifice I. M. F. Cluj, vol. I, 1957.

Lucrarea s-a executat în Institutul de Igienă, filiala Cluj. Laboratorul de Igiena alimentației.

CONTRIBUȚII LA ELIMINAREA OXIGENULUI DIN SOLUȚII

Dr. ing. A. MISS și farm. RUXANDRA CHIALE

În contact cu aerul, apa și soluțiile apoase diluate dizolvă aproximativ 8 mg O_2/l (0,001 *n*) iars oluțiile alcoolice conțin de 10—20 ori mai mult (0,01 — 0,02 *n*) [1].

Aceste concentrații sînt atît de mari, încît îngreunează sau fac chiar imposibile determinările polarografice, avînd în vedere că oxigenul se reduce pe catodul picător de mercur, după cum arată fig. 1, înregistrată la diferite sensibilități.

Se observă că în cazul sensibilităților reduse ale galvanometrului (sub 1/300) curba oxigenului nu mai deranjează (în

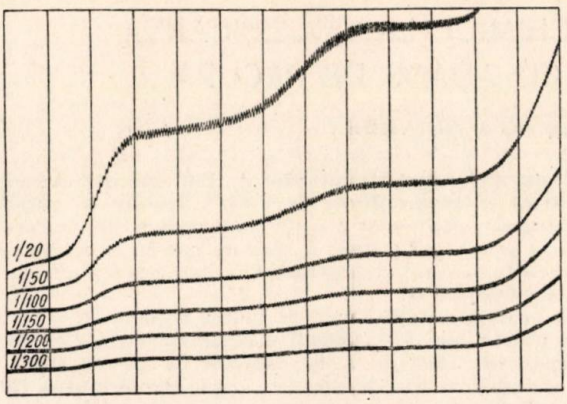


Fig. 1 Curba polarografică obținută la reducerea oxigenului înregistrată cu sensibilități crescînde

soluții apoase). În general însă nu se fac determinări polarografice în soluții atît de concentrate, deoarece curbele etalon nu sînt liniare.

După cum se știe, oxigenul se elimină din soluții alcaline cu Na_2SO_3 sau $Mn(OH)_2$, iar din soluții neutre sau acide cu CO_2, N_2 sau H_2 [2,3, 4, 7, 8].

1. Eliminarea oxigenului cu CO_2

CO_2 comercial din butelii conține de obicei O_2, care trebuie absorbit în soluții acide de Cr^{2+}. În general este mai comod să se utilizeze CO_2 generat în aparatul Kipp în condițiile cunoscute la determinarea azotului după D u m a s [9].

CO_2 se poate folosi numai pentru eliminarea oxigenului din soluții acide, de aceea nu se utilizează în laboratoare cu analize variate.

2. Eliminarea oxigenului cu azot

După STAS 1494-50 există două calități de N_2 cu următoarele compoziții :

Substanța	Calitatea I	Calitatea II
Azot, minimum în volum procente	99,8 %	97,5 %
Oxigen, maximum în volum procente	0,2 %	2,5 %

Rezultă de aici că, chiar și azotul calitatea I conține cantități apreciabile de oxigen.

Utilizarea azotului comercializat în butelii, prezintă o serie de inconveniente ca : procurarea de butelii de oțel și manometre reductoare, transporturi din laborator la stația de încărcare și invers, manipulări anevoioase etc.

3. Eliminarea oxigenului cu H_2

Hidrogenul comercializat în butelii are următoarea compoziție (STAS 3100-52).

Tip	Oxigen %
99,9	0,1 vol
99,7	0,3 vol
99,2	0,8 vol

Hidrogenul preparat pe cale electrolitică în laborator conține pînă la 2 % O_2. Numai în aparatul Kipp [6] se poate obține hidrogen fără oxigen, în schimb acest hidrogen conține alte impurități (H_2S, AsH_3, PH_3 etc.).

Din încercările noastre rezultă că prin utilizarea H_2 se obține o eliminare completă a oxigenului din 5 ml soluție în 3 minute la un debit de 1—2 litri H_2/h.

Hidrogenul nu poate fi utilizat întotdeauna, deoarece o serie de ioni sînt reduși de H_2 în prezența mercurului (Fe^{3+}, Cu^{2+}, etc). În afară de aceasta, utilizarea H_2 necesită utilaje ca : butelii cu manometre reductoare, aparate de electroliză sau aparate Kipp și altele.

Utilizarea metanului pentru eliminarea oxigenului

Metanul de la sondele din Ardeal conține (în stare uscată) în medie 99,4 % CH_4 și 0,6 % N_2 [5].

Rareori metanul conține urme de oxigen provenit din apa care alimentează pompele cu inel de apă. Citeodată metanului i se adaugă urme de mercaptani, pentru controlul conductelor.

Avînd în vedere că în majoritatea laboratoarelor din R.P.R. se folosește în mod curent metanul, iar puritatea lui

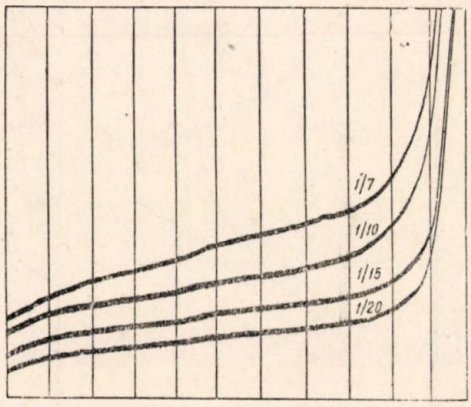


Fig. 2 Eliminarea oxigenului cu metan nepurificat, înregistrată la sensibilități crescînde

este mai mare decît a gazelor comerciale (CO_2, N_2, H_2), am considerat că utilizarea metanului pentru eliminarea O_2 ar putea aduce un real serviciu polarografistului, simplificînd practica polarografică.

În fig.2 se arată curbele polarograf ce obținute după eliminarea oxigenului cu metan, fără ca metanul să fi fost purificat. Se observă că în soluție a rămas o cantitate foarte mică de oxigen, care poate fi eliminată ușor, barbotînd metanul printr-o soluție alcalină de pirogalol. Astfel se reține și mercaptanele.

Barbotînd metanul cu un debit de 1—2 l/h într o soluție de 5 ml, se elimină oxigenul complet în circa 3 minute.

Utilizînd metanul — de prin anul 1953 — în mod curent pentru toate lucrările polarografice, am ajuns la următoarele concluzii :

1. Metanul poate fi folosit pentru eliminarea oxigenului din orice soluţie, fie ea alcalină, neutră sau acidă, oxidantă sau reducătoare.
2. Timpul necesar pentru eliminarea oxigenului este mai scurt decît în cazul utilizării altor gaze (de exemplu N_2).
3. Eliminarea oxigenului este completă.
4. Utilizarea metanului simplifică mult aparatura şi operaţiile.

Bibliografie

1. *Neuman M. B.* şi *Doljencova A. A.*, Zav Laboratoria, 1950 nr. 8, pag. 1007.
2. *Heyrovsky J.*, Polarographisches Praktikum, 1948, pag. 17 Springer Verlag, Berlin.
3. *Perovici C.*, Călăuza polarografistului, Edit. IDT 1953.
4. *Lialicov I. S.*, Metode fizico-chimice de analiză, Edit. Tehnică, 1953.
5. *Constantinescu M.*, Revista de Chimie, nr. 6, 1953, p. 20.
6. *Perovici C.*, Revista de Chimie, nr. 6, 1956, pag. 370.
7. *Kolthoff I. M.* şi *Lingane J. J.*, Polarography, 1952, Interscience Publishers, N. Y.
8. *Spalenka M.*, Metode polarografice în metalurgie. Traducere din limba cehă, Ed. Tehnică, 1956, p. 56.
9. *Pregl-Roth*, Quantitative Organische Mikroanalyse, 1949, Wien. Springer Verlag.

NOTE

RANDAMENTELE PRODUSELOR CHIMICE LA COCSIFICAREA ÎN LABORATOR A ŞARJELOR CU ADAOS DE PĂCURĂ

Ing. I. BARBU şi chim. GABRIELA REINHORN

În urma multiplelor propuneri apărute în ultima vreme, privind folosirea adaosului de păcură şi a altor hidrocarburi, la şarja de cocsificare, a apărut interesantă studierea variaţiei

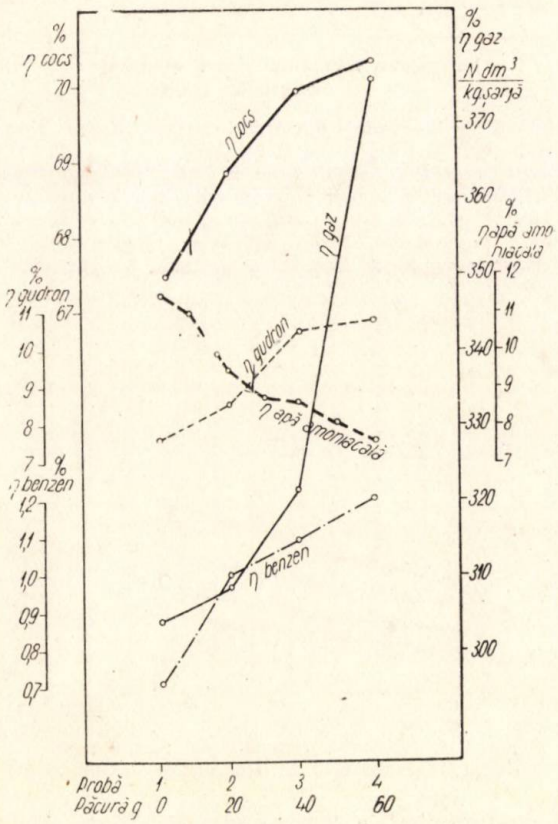


Fig. 1

randamentelor principalelor produse chimice ale cocsificării, la folosirea acestor adaosuri.

Pentru studiul de laborator s-a folosit aparatura din fig. 2, după Jenkner, cu modificările efectuate de noi.

Instalaţia constă din : retorta de cocsificare metalică *A*, încălzită de cuptorul cu rezistenţă electrică *B*; de partea superioară a retortei *A* este legată camera de cracare *C*, tot metalică, încălzită de cuptorul *D*. Sarja de cocsificat se încarcă în retorta *A*, iar produsele volatile ale cocsificării trec prin camera de cracare *C*, pentru a se reproduce condiţiile de pirogenare ce au loc în cuptorul de cocsificare industrial.

Materialul retortelor metalice *A* şi *C* este oţel refractar, rezistent la temperaturile de 1 000°C folosite la încercări. Evacuarea produselor volatile din camera de cracare *C* se face prin capul metalic *E*. Răcirea gazelor şi condensarea gudronului se face în refrigerentul *F*, bariletul *G* şi refrigerentul suplimentar *H*.

Datorită cantităţilor mari de gudron obţinute în experienţele noastre, am fost obligaţi să adaptăm înainte de degudronatoarele electrice *I*, un captator de gudron static *J*. După degudronatoarele electrice, gazele trec printr-un filtru cu vată *K*, de unde gazele trec prin vasele spălătoare *L* şi *M* prevăzute cu soluţie de acid sulfuric pentru captarea amoniacului şi soluţie de acetat de cadmiu pentru captarea hidrogenului sulfurat.

După captarea sulfului ca sulfură de cadmiu, captarea benzenului s-a făcut pe cărbune activ în patroanele de sticlă *N* (la aparatul original patroane metalice). După dispozitivele cu cărbune activ, gazele trec printr-un contor *O* şi sînt colectate într-un rezervor metalic *R*.

Pentru urmărirea şi reglarea procesului se foloseşte manometrul de sticlă *P*, care indică presiunea ce există în sistem. Efluviile electrice necesare captării cetei de gudron în degudronatoarele electrice, sînt realizate cu ajutorul bobinei de inducţie *S*.

Studiul randamentelor produselor finite s-a făcut asupra unor şarje avînd următoarele compoziţii :

Componente	Şarja 1	Şarja 2	Şarja 3	Şarja 4
Huilă gaz Lupeni . . g	840	840	840	840
Semicocs . . . . . g	160	160	160	160
Păcură . . . . . g	0	20	40	60
Apă . . . . . g	80	60	40	20
Total şarjă . . . . . g	1 080	1 080	1 080	1 080

În determinările făcute s-au urmărit randamentele produselor obţinute şi unele caracteristici ale lor.

Caracteristicele şarjelor au fost :

Şarja	Umiditatea	Cenuşă %	Materii volatile %	Sulf total %
1_a	(—)	(—)	(—)	2,87
1_b	8	8,5	30,9	2,69
2_a	(—)	(—)	(—)	2,68
2_b	6	8,7	30,9	2,67
3_a	(—)	(—)	(—)	2,72
3_b	4	8,6	36,0	2,74
4_a	(—)	(—)	(—)	2,88
4_b	2,6	9,2	38,5	2,69

Cocsul obţinut a avut următoarele caracteristici :

Şarja	Randam. faţă de şarja de cărb. + semic. %	Randam. faţă de masa uscată %	Rezistenţă la tobă > 10 mm %	Rezistenţă la tobă < 1 mm %	Materii volatile %	Cenuşă %	Sulf total %
1_a	67,0	67,0	87	8	(—)	(—)	2,62
1_b	68,2	68,2	82	11,8	3,14	14,91	2,57
2_a	68,2	67,0	86	9,7	(—)	(—)	2,78
2_b	69,5	68,2	84,5	9,7	2,42	14,15	2,59
3_a	69,4	66,8	86,5	7,8	(—)	(—)	2,64
3_b	72,3	69,4	84,3	10,5	3,75	14,03	2,51
4_a	71,0	66,9	85,9	8,6	(—)	(—)	2,52
4_b	70,1	66,2	84,0	8,5	3,50	14,43	2,57

După cum era de aşteptat, randamentul de cocs faţă de masa uscată scade, crescînd randamentul faţă de şarja de cărbune.

Rezistenţele nu suferă modificări esenţiale ceea ce este oarecum surprinzător şi conţinutul de sulf suferă doar o foarte uşoară scădere, deşi era de aşteptat ca în urma crării hidrocarburilor din păcură, fenomenul de desulfurare a cocsului să fie mai intens. Probabil că acest fenomen se desfăşoară mai puternic în cuptorul de cocs, unde atît cocsificarea, cît şi cracarea produselor volatile are loc în acelaşi spaţiu şi nu separat, ca în aparatura de laborator.

Şarja	Gudron %	Apă amoniac %	Benzen %	Gaz Ndm^3/kg
1_a	7,55	11,15	0,7	(—)
1_b	(—)	11,92	0,71	304
2_a	8,57	8,83	0,96	(—)
2_b	8,63	9,96	1,05	308
3_a	9,94	8,41	1,14	(—)
3_b	10,96	8,74	0,99	321
4_a	11,45	8,00	1,15	407
4_b	10,03	7,17	1,27	345

Există totuşi posibilitatea să se recunoască fără echivoc creşterea randamentului de gudron prin adăugare de păcură în şarjă.

Apa amoniacală scade în mod natural deoarece se micşorează cantitatea de apă adăugată în şarjă ; ceea ce rămîne la şarja 4 reprezintă aproape numai apa provenită din descompunerea masei organice a cărbunilor (apa pirogenetică).

Randamentul de benzen creşte în mod pronunţat, ajungînd de la valoarea de 0,7 % la 1,2 %.

După cum era de aşteptat şi cantitatea de gaze obţinute

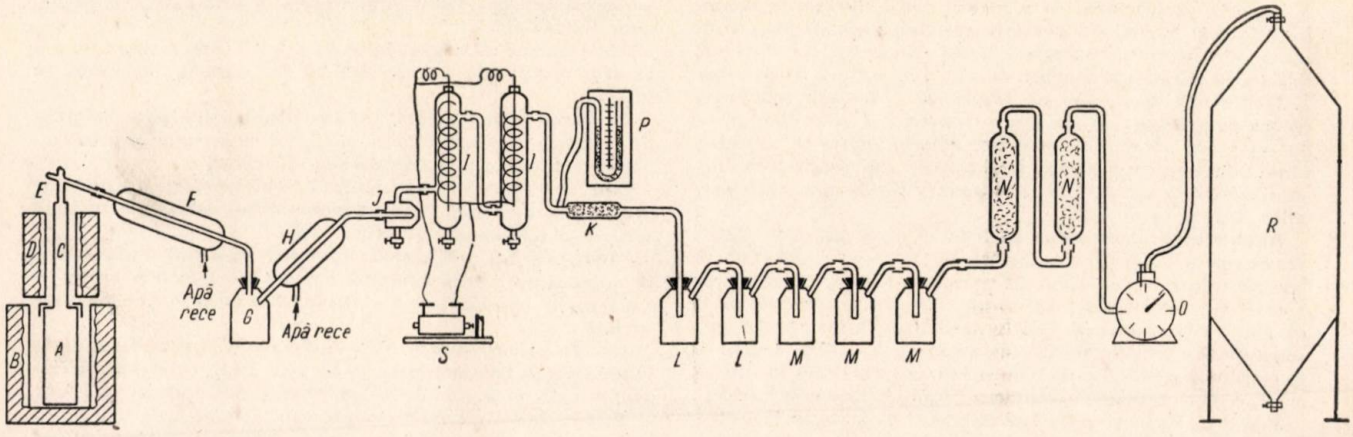


Fig. 2

Randamentele de apă amoniacală, gudron, benzen şi gaze s-au schimbat precum rezultă din tabela următoare.

Aceste rezultate permit să se tragă concluzii interesante asupra posibilităţilor de mărire a randamentelor produselor chimice ale cocsificării prin adaosul de păcură.

Randamentul de gudron este de la început viciat ca ordin de mărime, prin condiţiile experienţelor de laborator, obţinîndu-se un randament de gudron la proba fără adaos de păcură de 7,5 % în loc de 3,0 — 3,5 % în condiţii industriale. creşte în proporţii însemnate. În diagrama din fig. 1 sînt concretizate grafic rezultatele obţinute.

Concluzii

1. Cocsificarea şarjelor cu adaos de păcură nu pare să modifice în mod esenţial calităţile cocsului.

2. Randamentele de produse chimice (gudron, benzen şi gaz) se modifică în sens favorabil, existînd deci un interes economic al adaosului de păcură în şarja de cocsificare, chiar şi numai pentru obţinerea acestor randamente mai ridicate.

3. Luînd în considerare şi economia de căldură realizată prin înlocuirea apei din şarja stampată, cu păcură, acest adaos este necesar să fie luat în considerare de cocsăriile noastre.

UN PREŢIOS SCHIMB DE EXPERIENŢĂ

Ing. V. CREANGĂ

După eliberarea ţării noastre de către victorioasa Armată Sovietică, s-au creat condiţiile pentru dezvoltarea industrială şi economică a ţării, sub conducerea Partidului Muncitoresc Romîn. Datorită ajutorului multilateral primit din partea Uniunii Sovietice, ajutor pe care l-am cunoscut chiar în Combinatul nostru, prin sfaturile date de tehnicienii sovietici care au venit în Combinat, prin materialele şi utilajele primite la montarea cuptorului nr. 3, a fost posibilă industrializarea socialistă care a schimbat faţa ţării noastre an de an.

În acest an, în cadrul colaborării tehnico-ştiinţifice care există între R.P.R. şi Uniunea Sovietică, la propunerea Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei din R.P.R., directorul tehnic al Combinatului, ing. Vasile Creangă şi ing. Ion Fara, tehnolog la secţia Carbid, au fost invitaţi să facă o vizită în cîteva întreprinderi chimice din Uniunea Sovietică.

În baza temelor protocolare de colaborare tehnico-ştiinţifică în legătură cu fabricarea carburei de calciu şi cianamidei de calciu, am vizitat două mari combinate chimice din Kiro-

vakan şi Karaganda. Aici am reuşit să ne însuşim o serie de cunoştinţe noi, de mare importanţă pentru îmbunătăţirea procesului tehnologic şi a condiţiilor de lucru, reducerea indicilor de consum la materii prime şi energie electrică. Atît la Combinatul chimic de cauciuc sintetic din Karaganda, cît şi la Combinatul chimic din Kirovakan am avut la dispoziţia noastră, din partea conducerilor respective, documentaţia tehnică necesară. Astfel am putut să urmărim în mod amănunţit procesul tehnologic, controlul fabricaţiei, organizarea producţiei şi protecţiei muncii.

Cu deosebită grijă şi atenţie, muncitorii şi tehnicienii de la cele două combinate ne-au dat explicaţii la întrebările puse. Am reuşit astfel să cunoaştem un material tehnic bogat, pe care să-l aplicăm la noi în combinat şi am primit indicaţii cu privire la proiectarea uzinelor în viitor.

În primul rînd, în urma vizitei făcute, am putut constata că în Uniunea Sovietică, caracteristica principală a combinatelor chimice este aceea a amplasamentului lor în imediata apropiere a zăcămintelor de materii prime. A doua caracteristică este profilul de dezvoltare a acestor combinate, care se axează pe transformarea pînă la cea mai completă formă a materiei prime : de exemplu de la carbura de calciu pînă la cauciuc sintetic, sau de la carbura de calciu la cianamidă şi produse cian.

Şi în sfîrşit, ca o caracteristică a tehnicii şi economiei sovietice, este preocuparea de a utiliza orice rezervă de energie rezultată în timpul desfăşurării proceselor tehnologice, ca de exemplu : utilizarea energiei calorice a gazelor rezultate din reacţia de formare a carburii de calciu în cuptoarele electrice.

Din punct de vedere al procesului tehnologic am putut vedea cu cîtă grijă se urmăreşte formarea şarjelor, fiind montate cîntare automate pe fiecare circuit aparte şi în acelaşi timp grija pentru obţinerea unei calităţi superioare de carbid, cu scopul de a obţine o cît mai bună utilizare a energiei electrice intrate în cuptor.

Alimentarea cuptoarelor se face în mod raţional, ţinînd seama de preîncălzirea şarjei şi de evitarea pierderilor de energie calorică prin umplerea completă şi în mod permanent a cuvei cuptorului. Cuva cuptorului fiind în permanenţă plină cu amestec de material care formează şarja, intervenţia personalului de întreţinere este uşurată, ne mai fiind nevoie să se construiască o serie de poduri sau suporţi deasupra cuptorului, ceea ce înseamnă scurtarea timpului de oprire cu 80 %.

Modul de lucru al celor trei electrozi ai cuptorului electric trifazic în baie comună şi evacuarea carbidului format pentru o singură gură în loc de trei, au de asemenea temei tehnico-ştiinţific, deoarece în acest caz se micşorează consumul de energie.

Faptul că oprirea şi pornirea cuptoarelor se poate face fără a scoate electrozii din material, atrage după sine economii la materii prime, electrozi şi energie electrică, fiind protejată şi căptuşeala de cărămidă refractară a cuptorului faţă de arcul electric. Străpungerea orificiului de evacuare a carbidului precum şi închiderea acestui orificiu după evacuarea topiturii este simplă. La noi în combinat, carbidul pentru închiderea orificiului de evacuare este înlocuit cu argilă, ceea ce permite o uşoară străpungere, fără să fie nevoie de consum de energie, electrozi şi se obţine efectiv o economie de 2—3 t carbid/zi, ceea ce anual înseamnă 1 000 t.

Din punct de vedere organizatoric, maistrul de secţie este factorul principal în procesul de producţie, fiindcă urmăreşte activitatea echipelor de muncitori, avînd posibilitatea de mobilizare a celor meritoşi prin acordarea de prime speciale în cadrul fondului de salariu pe care-l cunoaşte şi ştie să-l utilizeze. În cadrul secţiei productive, personalul tehnico-administrativ are atribuţii bine precizate, legate direct de sarcina de plan şi este posibil ca în mod precis, în fiecare dimineaţă la ora nouă, să apară pe tabla din faţa cuptoarelor situaţia realizărilor fiecărei echipe. Rezultă că în acest fel, întrecerea între echipe este vie şi constantă.

Grija faţă de om este evidentă în uzinele sovietice la fiecare pas, fie prin măsuri cu caracter general : ventilaţie naturală, ventilaţie artificială, staţii pentru obţinerea apei carbo-gazoase, cît şi prin măsuri cu caracter individual specific fiecărui loc de muncă.

Este de menţionat faptul că la unul din combinatele pe care le-am vizitat, în vestiarul secţiei, pe lîngă ventilaţia propiu zisă erau adaptate 4—5 conducte la fiecare dulap de haine şi colectate apoi la un ventilator corespunzător, în permanentă funcţiune.

Ţinînd seama de cele arătate mai sus, un calcul sumar al rezultatelor economice care se pot obţine prin aplicarea acestor măsuri de ordin tehnologic, tehnic şi organizatoric, se arată că scăderea preţului de cost al carbidului este posibilă. Totodată de la data cînd vor fi toate modificările aplicate, se vor obţine economii anuale la cheltuielile directe şi indirecte de minimum 5—6 milioane lei, faţă de cheltuielile actuale şi o creştere a beneficiului întreprinderii, peste plan, de 3—4 milioane lei.

Este demn de reţinut faptul că regulile şi instrucţiunile de protecţia muncii sînt bine cunoscute şi respectate de întreg colectivul la locul respectiv de muncă. Este bine ca noi cei din uzină, să recunoaştem că avem încă multe lipsuri în ceea ce priveşte preocuparea faţă de problema de protecţie a muncii şi încă nu ne dăm seama în suficientă măsură de rezerva de plan pe care o putem găsi şi pe această cale în întreprindere.

Rezultatul vizitei noastre se va putea cunoaşte pe măsură ce vom aplica cele ce am văzut, ţinînd seama de faptul că aceste măsuri le putem aplica în trei perioade.

La sfîrşitul vizitei noastre, într-o şedinţă de analiză cu inginerii şi tehnicienii, s-au mai făcut cunoscute o serie de probleme în legătură cu mecanizarea şi automatizarea proceselor tehnologice.

Efectivul de muncitori la aceste secţii este necesar numai pentru supravegherea aparatelor de măsură, siguranţă şi control.

În discuţiile care s-au purtat am arătat şi noi îmbunătăţirile pe care tehnicienii din Combinatul nostru le-au adus prin inovaţii la funcţionarea cuptoarelor de carbid.

Iată deci că, o cale minunată şi sigură pentru propăşire şi progres în domeniul tehnico-economic o constituie metoda aceasta a schimbului de experienţă.

Vizita noastră în Uniunea Sovietică ne-a dat posibilitatea să cunoaştem marile combinate chimice şi întorşi acasă să aducem din experienţa înaintată şi plină de avînt a oamenilor sovietici.

Am fost primiţi de oamenii sovietici din Moscova, Karaganda şi Kirovakan cu sinceritate şi cu adevărată prietenie. Astfel pentru realizarea marilor sarcini trasate de Congresul al II-lea al P.M.R. cît şi sarcinile reieşite din plenara C.C. al P.M.R. din decembrie 1956, care se referă la înflorirea patriei noastre şi la creşterea bunăstării oamenilor muncii, legătura strînsă cu marea ţară a socialismului biruitor este o chezăşie sigură.

*

NOMENCLATURA ÎN CHIMIA ORGANICĂ

În *„Bulletin de la Société chimique de France"* nr. 1/1957 care este în întregime dedicat problemei larg dezbătute a nomenclaturii în Chimia organică, se publică propunerile Comisiei Franceze pentru nomenclatura în Chimia organică.

Această problemă a fost atacată încă din secolul trecut şi a căpătat prima rezolvare oficială la Congresul Internaţional de Chimie de la Geneva, din 1892. Ulterior această problemă a continuat să preocupe un număr mare de chimişti din toate ţările şi a dus în 1911 la crearea „Asociaţiei Internaţionale a Societăţilor de Chimie", iar în 1919 a „Uniunii Internaţionale a Chimiei pure şi aplicate" „I.U.P.A.C.". Sub auspiciile acestei Uniuni, ia naştere Comisia Internaţională pentru reforma nomenclaturii, care a publicat în 1929 un proiect de nomenclatură. Acesta a fost dezbătut şi aprobat la cea de a 10-a sesiune a Uniunii Internaţionale care a avut loc în septembrie 1930, la Liège. (Această sesiune este cunoscută sub numele de „Congresul de la Liège,", iar hotărîrile Congresului sînt cunoscute sub numele de „Regulile de la Liège" sau „Nomenclatura de la Liège).

Comisia pentru nomenclatură din cadrul Uniunii Internaţionale continuă să prezinte periodic diverse completări la „Regulile de la Liège". Astfel de completări au fost discutate şi aprobate la conferinţele de la Madrid (1934), Lucerna (1936), Roma (1938), Londra (1946), Amsterdam (1949), New-York (1951), Stockholm (1953).

Acad. prof. dr. C. D. Nenițescu a publicat în numărul 1/1951 al Revistei de Chimie o serie de propuneri referitoare la nomenclatura în Chimia organică, care respectă în linii mari regulile stabilite de Uniunea Internațională a Chimiei, în 1930, și completate în 1938. Pe lîngă aceasta d-sa introduce propuneri privind nomenclatura compușilor organici ai siliciului.

În 1955 a apărut în U.R.S.S., în Editura Academiei de Științe, o lucrare cu titlul: „*Nomenclatura combinațiunilor organice*" de A. P. Terentiev, A. N. Kost, A. M. Tukerman și V. M. Potapov. Prima parte a volumului se ocupă de latura istorică a problemei nomenclaturii, iar partea a doua este dedicată propunerilor pe care le fac autorii pentru uniformizarea și ordonarea nomenclaturii actuale a Chimiei organice.

Revenind la propunerile Comisiei Franceze, remarcăm că printre cele patru capitole care formează textul propunerilor și care sînt:

1. Reguli privind hidrocarburile și combinațiile heterociclice.
2. Proiecte de nomenclatură pentru hidrocarburile policiclice.
3. Reguli de notare privind elementele marcate.
4. Reguli privind nomenclatura funcțiunilor.

figurează un capitol nou, și anume „Regulile pentru notarea elementelor marcate".

Propunerile Comisei Franceze, după ce vor fi primit avizul organismelor naționale care au aderat la Uniunea Internațională a Chimiei, vor figura ca proiect definitiv la cea de a XIX-a Conferință a Uniunii Internaționale a Chimiei pure și aplicate, care a avut loc la Paris în luna iulie 1957.

Pentru aceste motive am crezut oportun să semnalăm chimiștilor noștri textul propunerilor prezentate de Comisia națională franceză.

CREȘTEREA CONSUMURILOR DE DETERGENȚI

Detergenții sintetici continuă să influențeze asupra pieții săpunului.

Conform constatărilor Asociației americane a producătorilor de săpun, cu privire la activitatea a 74 de întreprinderi în primele 9 luni ale anului 1956, vînzările de detergenți au totalizat.:

937 285 000 kg cu o valoare de 460 640 000 dolari (0,49 dolari/kg sau 23,3 dol/lbs)

adică, față de aceeași perioadă 1955, un spor de 18,2 % în tonaj și 13,1 % în valoare. Săpun, solid și lichid, în aceeași perioadă de 9 luni 1956, s-a produs:

449 142 000 kg cu o valoare de 241 563 000 dolari (0,54 dol/kg sau 0,24 dol/lbs) adică cu o scădere de 6 % în tonaj și 3 % în valoare.

DETERGENȚI

O instalație pentru alchilat detergent pentru Imperial Oil Ltd. din Sarnia (Canada) va fi proiectată și construită de Fluor Corp. of Canada, afiliata unei firme din Los Angeles.

Instalația va fi prima de acest fel din Canada și va reprezenta primul pas al societății „Imperial Oil Ltd" în domeniul petrochimiei.

Completarea instalației este prevăzută pentru mijlocul anului 1957, iar costul proiectului va fi de 3,8 milioane dolari. Instalația va acoperi complet nevoile de detergenți ale Canadei.

Instalația va avea o capacitate instalată de 30 milioane Lbs pe an detergent alchilat și cantități mai mici de alți compuși alchil-aromatici.

Se vor produce de asemenea tripropilenă și tetrapropină.

Este vorba de o instalație care va produce 15 mii tone alchil-aril (sulfonat) anual, pentru o populație de circa 15 milioane locuitori.

Durata construcției și a montării este de circa 6—8 luni, iar investiția revine la circa 1 franc elvețian/kg/ an de produs.

PRODUSELE CHIMICE CONȚINUTE ÎN FUMUL DE ȚIGARETĂ

Cercetări recente au arătat că un volum de 16 cm³ fum de țigaretă conține mai mult de un miliard de particule constituite probabil dintr-o varietate de combinații chimice, și o serie de gaze. Compoziția exactă a fumului de țigaretă nu este însă bine cunoscută, ținînd seama că ea este influențată de natura tutunului și de interacțiunea chimică a numeroaselor combinații chimice prezente. De aceea, pentru comoditate, se admite că fumul de țigaretă este alcătuit din două faze: o fază gazoasă și o fază „particule". Faza gazoasă conține azot, bioxid de carbon, un procent mic de oxid de carbon și hidrocarburi, cum și acid cianhidric, sulfură de carbonil și clorură de metil. Faza „particule", sau norul de particule, cuprinde cîteva sute de combinații, dintre care numai unele sînt studiate mai bine. Astfel au fost identificate și dozate principalele substanțe simple și nicotina, iar în ultimul timp s-a identificat prezența fenolilor, acidului nicotinic, nicotinamidei, acidului glutamic și glutamidei.

CERCETĂRI GEOLOGICE PRIVIND MINEREURILE DE URANIU

Cercetările asupra originei și evoluției zăcămintelor de uraniu, dirijate de Dr. Robert M. Garrels, de la Universitatea Havard, au dat rezultate care vor face posibilă descoperirea unor noi zăcăminte de uraniu.

Cercetătorii presupun că la adîncimi unde nu există sau există numai foarte puțin oxigen, minereurile conțin uraniu în stare redusă și au o culoare cenușie sau albastră închisă. După perioadele lungi în cursul cărora suprafața pămîntului a fost supusă eroziunii, combinațiile de uraniu sînt oxidate de atmosferă și capătă o culoare galbenă. Urmărirea cercetărilor pe teren și în laborator, a comportării chimice și a proprietăților fizice ale minereurilor de uraniu în stare redusă și oxidată, va permite cercetătorilor determinarea aproximativă a așezării și a concentrației de uraniu din zăcăminte.

Pentru a putea prevedea așezarea minereurilor de uraniu, cercetările au fost efectuate asupra multor combinații de uraniu și de vanadiu-uraniu. S-a găsit că minereurile de uraniu au solubilitatea mărită cînd sînt în stare oxidată. De aici s-a ridicat problema dacă minereurile oxidate sînt fixe sau sînt antrenate de apa care străbate rocele care le conțin.

Dr. Garrels a descoperit că uraniul combinat cu vanadiu nu este transportat de apă, însă combinat cu cupru sau alte substanțe poate fi deplasat de ape subterane sau cursuri de ape.

Deși uraniul nu reprezintă decît aproximativ a milioana parte din toată scoarța pămîntului, 1—2 g la tonă, concentrația de uraniu din minereuri este de peste o mie de ori mai mare. Forma în care uraniul se concentrează ca și așezarea zăcămintelor sînt determinate de proprietățile lui fizice și chimice. Astfel activitatea chimică accentuată și solubilitatea relativă a unora din combinațiile obișnuite de uraniu, permit combinarea acestui element cu multe alte elemente și integrarea lui în structura unei mari variații de minerale. Aceasta înseamnă că el poate fi întîlnit în tot felul de terenuri, pe toată suprafața globului.

Cele mai puternice concentrate de uraniu se găsesc în zăcăminte în vine și în zăcăminte substituite. În vinele nescindate el există mai ales în minereurile de pechblendă. În zăcămintele substituite se întîlnește pechblendă și alte minereuri de uraniu în porii gresiilor și conglomeratelor, unde înlocuiesc substanțe carbonizate. După părerea Dr. Garrels și a altor geologi, zăcămintele substituite s-au format, probabil, în modul următor:

1. Materialul este dizolvat de ape subterane.
2. Aceste ape îl transportă prin rocile adînci ale pămîntului.
3. În drumul său, uraniul vine în contact cu agenți reducători (materii carbonizate cum sînt trunchiuri de arbori, frunze, crăci, fosile) care îl precipită.
4. Dacă este expus la aer, prin eroziunea rocii care-l conține, uraniul se oxidează și devine galben.

UNELE ASPECTE ŞI TENDINŢE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ DIN EUROPA

Pe baza unui raport recent elaborat, de O.E.C.E. privind evoluţia industriei chimice în ţările membre ale acestei organizaţii, rezultă că în anul 1955, indicele de creştere al industriei chimice a fost de 11,5 % faţă de anul 1954 în timp ce cel al întregii industrii a fost de 8,6 %, iar pentru primele 6 luni ale anului 1956, producţia chimică a crescut cu numai 6 % faţă de aceeaşi perioadă a anului 1955, în timp ce întreaga producţie industrială a crescut cu 5 % în aceleaşi intervale.

Ceea ce caracterizează industria chimică vest-europeană în anii 1955 şi 1956 este o încetinire a ritmului ei de dezvoltare care a cunoscut indici mai mari în anii anteriori (14 % în 1953 şi 15 % în 1954) precum şi o apropiere a indicelui de creştere al acestei industrii, de indicele de creştere mediu al întregii industrii. Această situaţie apare cu totul diferită în S.U.A. în care indicele de creştere al industriei chimice în 1955 a fost de 13 % faţă de 1954, în timp ce cel al întregii industrii a fost de 8 %, iar în primul semestru al anului 1956, de 10 % faţă de aceeaşi perioadă a anului 1955.

*

În ceea ce priveşte capacitatea de producţie a instalaţiilor, aceasta a continuat să crească în 1955 şi în 1956, atît prin modernizarea şi extinderea instalaţiilor existente, cît şi prin construirea de noi unităţi. Din acest punct de vedere trebuie subliniat faptul că creşterea substanţială a producţiei în industria petrochimică a fost asigurată în cea mai mare parte prin dezvoltarea uzinelor existente.

Unele sectoare ale industriei chimice aparţinînd ţărilor membre O.E.C.E. au fost puse în ultimii doi ani în situaţia de a nu putea să folosească întreaga capacitate de producţie de care dispuneau. Astfel în industria coloranţilor de sinteză, instalaţiile pentru obţinerea unor coloranţi de calitate superioară nu au fost utilizate în plin, datorită unui uşor declin care a apărut în industria textilă, principala consumatoare a acestor produse.

În sectorul îngrăşămintelor chimice, situaţia în industria superfosfatului nu s-a schimbat în ultimul timp şi nici în viitorul apropiat nu se întrevede vre-o tendinţă de creştere substanţială a consumului de superfosfat, dată fiind concurenţa pe care o fac celelalte tipuri de îngrăşăminte fosfatice şi mai ales zgurile bazice din industria siderurgică. Această situaţie face ca numai în Anglia şi Italia, unde concurenţa zgurilor bazice nu se face resimţită, capacitatea instalaţiilor de superfosfat să fie integral folosită; în R.F.G., în Franţa şi în Olanda această capacitate este utilizată numai în proporţie de 50 %, iar în Belgia numai în proporţie de 30 %.

În industria săpunului concurenţa provocată de industria de detergenţi a determinat ca actuala capacitate de producţie a instalaţiilor să fie folosită în proporţie de numai 50 % fără nici o perspectivă de creştere, situaţie în care se pune problema dezafectării acestor instalaţii.

*

În ceea ce priveşte forţele de muncă folosite de către industria chimică în 1955 în ţările vest-europene, aceasta a crescut cu 5 % faţă de anul 1954 şi în comparaţie cu 11,5 % cît a fost indicele de creştere al producţiei, se constată de fapt o creştere a productivităţii muncii. Din numărul total de salariaţi folosiţi, 29,6 % reprezintă personal de conducere, ingineri şi personal administrativ, iar 70,4 % reprezintă personal operativ.

În anul 1956 se face din ce în ce mai resimţită lipsa de mînă de lucru calificată, cum şi de personal tehnic şi ştiinţific de înaltă calificare. Dacă pentru prima categorie s-au putut lua măsuri în cele mai multe ţări, în vederea formării tehnicienilor de pregătire medie necesari, cea de a doua categorie rămîne totuşi o problemă deschisă pentru cea mai mare parte din ţările vest-europene şi ea poate condiţiona, în anii ce urmează, nu numai un ritm mai încetinit de dezvoltare a industriei chimice în ţările respective, ci însăşi poziţia acestora pe pieţile mondiale.

*

În linii generale se poate spune că în perioada examinată industria chimică vest-europeană a reuşit să satisfacă în mare măsură cerinţele pentru majoritatea produselor. La aceasta trebuie să se ţină seama de faptul că din producţia chimică 1/4—1/5 este consumată de însăşi industria chimică şi că restul deserveşte în cea mai mare parte celelalte sectoare industriale şi agricultura, numai un procentaj relativ redus (medicamente, lacuri şi vopsele, săpunuri) ajungînd ca bun de consum direct. De aceea o creştere a producţiei industriei chimice nu poate avea loc decît cu o creştere proporţională a consumului celorlalte sectoare industriale şi agriculturii, creştere care cu excepţiile arătate în industria textilă şi a pielăriei, a avut practic loc în perioada examinată.

În unele cazuri — negru de fum, anumite tipuri de mase plastice etc. — industria chimică vest-europeană nu a putut satisface cerinţele, fapt care a determinat importul acestora din S.U.A.

* * *

Examinată pe produse principale, evoluţia industriei chimice din ţările membre O.E.C.E. se prezintă după cum urmează:

— Producţia de carbonat de sodiu a crescut în medie cu 6 % în 1955 faţă de 1954 în vestul Europei, în timp ce în S.U.A. această producţie a crescut numai cu 4 % în aceeaşi perioadă.

— În ceea ce priveşte producţia de hidroxid de sodiu, aceasta a crescut în medie cu 4,5 % în anul 1955 faţă de anul 1954, în timp ce în S.U.A. ea a crescut cu 15 %.

— Producţia de clor a crescut în medie cu 12 % în aceeaşi perioadă, în timp ce în S.U.A. ea a crescut cu 18 %; de altfel clorul este singurul produs anorganic care cunoaşte în ultimii 10 ani un indice de creştere atît de mare şi susţinut, datorită multiplelor întrebuinţări pe care le care în industria de sinteză organică la fabricarea oxidului de etilenă şi de propilenă, a glicolului, a hexaclorciclohexanului, a tricloretilenei, a tetraclorurii de carbon, a policlorurii de vinil etc.

— Producţia de acid sulfuric a marcat o creştere procentuală mai mare în Europa decît în S.U.A. în ultimii doi ani; 55 % din această producţie este folosită în fabricarea superfosfatului şi a sulfatului de amoniu, iar restul de 45 % este folosit în celelalte scopuri industriale.

— Producţia de carbură de calciu a marcat o creştere medie de 4 % în 1955 în raport cu 1954, iar cea de amoniac a marcat aceeaşi creştere, considerată de altfel nesatisfăcătoare ţinînd seama de necesităţile mereu crescînde de îngrăşăminte azotoase.

— Dintre ramurile industriei chimice organice, industria petrochimică a cunoscut dezvoltarea cea mai intensă; aceasta se poate vedea fie după volumul investiţiilor, care a crescut de la 290 milioane dolari la sfîrşitul anului 1954, la 314 milioane dolari la sfîrşitul anului 1955, fie după cantitatea de petrol prelucrată, exprimată în tone de carbon conţinut, care a crescut de la 208 000 în 1953 la 305 000 în 1954, atingînd 397 000 în 1955.

— În ceea ce priveşte producţia de mase plastice, răşinile termoplastice în care se includ policlorura de vinil şi polietilena au cunoscut cel mai mare indice de creştere (31 %); celelalte grupe de polimeri înalţi, printre care fibrele sintetice în deosebi, au cunoscut de asemenea indici de creştere de peste 20 %. O creştere a producţiei de acelaşi ordin de mărime se observă şi la detergenţii sintetici.

— Industria lacurilor, a vopselelor şi a cernelurilor de imprimare a cunoscut un indice mediu de creştere al producţiei de circa 10 %.

În ceea ce priveşte problema îngrăşămintelor, situaţia se prezintă după cum urmează:

— Producţia de îngrăşăminte azotoase a crescut în anul 1955 — 1956 în raport cu anul 1954 — 1955 cu 3 %, în timp ce consumul a crescut cu 6 %, iar în anul 1956—1957 indicele de creştere al producţiei este estimat la 15 %, iar cel al consumului la 6 %, în acest mod echilibrîndu-se balanţa consum-producţie.

— Producţia de îngrăşăminte fosfatice a crescut în anul 1955—1956 cu 2 % iar pentru anul următor se întrevede o

creştere similară. Acest indice este atît de mic datorită scăderii medii cu 4 % pe an a producţiei de superfosfat simplu, scădere ce este compensată de creşterea consumului de îngrăşăminte complexe şi de zguri bazice.

— În ceea ce priveşte îngrăşămintele potasice, acestea au marcat o creştere a producţiei de asemenea de numai 2 %, cu tendinţe de mărire cu pînă la 6 % pe an pentru anii următori.

*

În concluzie se poate spune că industria chimică din ţările vest-europene a evoluat în ultimii doi ani într-un ritm mai puţin intens decît cel din ţările de democraţie populară, iar pentru anii imediat următori se prevede un ritm de dezvoltare şi mai încetinit, indicele de creştere al producţiei chimice apropiindu-se de indicele mediu de creştere al întregii industrii, datorită în parte lipsei proporţionale de cadre suficiente cu o calificare înaltă, precum şi datorită volumului mereu crescînd de investiţii necesare atît pentru fabricarea unor noi produse, cît şi pentru mărirea capacităţii de producţie a produselor chimice de bază care servesc ca produse auxiliare în obţinerea primelor, şi a căror cerinţă în continuă creştere necesită de asemenea mari investiţii.

CRONICĂ

La 17—19 septembrie 1957 se va ţine la Oxford o discuţie generală asupra interacţiunilor în soluţii ionice.

Scopul acestei discuţii este cunoaşterea celor mai recente lucrări privind teoria electrolitică, în special proprietăţile la echilibru. Se va lucra pe secţii; se vor dezbate temele:

1. Teoria generală asupra soluţiilor foarte concentrate de electroliţi (extinderea teoriei asupra atracţiei interionice).
2. Interreacţia specifică ion — ion.
3. Interreacţia ion — dizolvant.

*

Un simpozium asupra acţiunii dizolvanţilor şi mecanismului reacţiilor s-a ţinut între 8 şi 9 iulie 1957, la Londra.

*

Tîrgul internaţional de toamnă, organizat de Republica Democrată Germană, se va ţine la Leipzig, la 1—8 septembrie 1957.

*

Tîrgul internaţional de toamnă, organizat de Republica Federală Germană se va ţine la Frankfurt, la 1—5 septembrie 1957.

*

Tîrgul din Paris, care s-a ţinut între 25 mai şi 10 iunie 1957, a cuprins şi o secţie pentru ţări străine. Au expus: Austria, Benelux, Cehoslovacia, Camera de Comerţ a Republicii Democrate Germane, Germania occidentală, Grecia, Italia, Mexicul, Republica Populară Polonă, Republica Populară Romînă, Statele Unite, Suedia, Republica Populară Ungară.

*

Al III-lea colocviu internaţional asupra calităţii vegetale s-a ţinut la Paris între 24—27 aprilie 1957. S-au făcut cunoscute progresele realizate în ultimii ani în selecţionarea produselor vegetale şi eforturile depuse de oamenii de ştiinţă şi cercetători pentru îmbunătăţirea alimentelor de origine vegetală.

Lucrările s-au desfăşurat în 4 secţii:

— proteine şi aminoacizi;
— vitamina C;
— vitaminele complexului B;
— vitamine liposolubile.

*

Între 21 şi 23 mai 1957 a avut loc Ciclul de informaţii 1957, organizat de l'Institut des Corps gras. În programul colocviului sînt înscrise următoarele teme:

— Nutriţia şi alimentaţia. Importanţa biologică a materiilor grase Digestia grăsimilor şi utilizarea lor la nivelul celular la om.

— Reologia şi studiul cristalografic al materiilor grase, emulsiilor etc.

— Alterarea chimică şi bacteriologică a materiilor alimentare şi mijloacele de control a acestor alterări.

— Locul materiilor grase alimentare în economia franceză, europeană şi mondială.

Uniunea internaţională de chimie pură şi aplicată organizează, la Stockholm, între 19 şi 23 august, al doilea congres european pentru chimia medicală.

*

Între 8 şi 13 septembrie a. c. va avea loc la New-York a 132-a conferinţă a societăţii americane de chimie.

*

Secţiunea ştiinţifică a Federaţiei Internaţionale farmaceutice organizează în zilele de 12 — 14 septembrie, la Leiden — Olanda, al XVII-lea congres internaţional farmaceutic. Tema principală a acestui congres este „Heparinul".

*

Asociaţia germană a tehnicienilor din industria frigului organizează la Berlin, între 12 şi 14 septembrie, un simpozium cu privire la tehnica frigului.

*

Societatea de chimie industrială britanică organizează la Londra între 24 şi 26 septembrie, o conferinţă internaţională privind grafitul şi carbonul industrial. Conferinţa este organizată în trei secţii pe următoarele teme:

I. Structură şi proprietăţi.
II. Prepararea grafitului.
III. Aplicaţii în industrie.

Dintre referatele ce se vor prezenta în cadrul acestei conferinţe, menţionăm:

— natura carbonului artificial;
— structura grafitului determinată prin metode de difracţie;
— urmărirea parametrilor în procesul de grafitare;
— procesul de grafitare în comparaţie cu cel al fabricării negrului de fum;
— carbonizarea polimerilor vinilici;
— susceptibilitatea magnetică a carbonului şi a grafitului;
— constantele optice ale grafitului în raze ultraviolete;
— conductivitatea termică a negrului de fum;
— conductivitatea termică a carbonului şi a grafitului;
— dispersia razelor X în cărbuni cocsificaţi;
— proprietăţile negrului de fum legate de utilizarea lui în rezistori;
— proprietăţile fundamentale ale grafitului, şi în special cele electrice, termice şi mecanice;
— efectul iradierii cu neutroni asupra proprietăţilor fizice ale grafitului;
— proprietăţile de suprafaţă şi structura porilor la cărbunele adsorbant;
— mărimea porilor şi permeabilitatea carbonului;
— proprietăţile de suprafaţă şi fricţiunea la grafit;
— structura capilară a cărbunilor şi a cărbunilor cocsificaţi;
— interacţiunea dintre carbon şi sodiu lichid;
— compuşi interstiţiali ai bromului şi ai grafitului;
— alterarea proprietăţilor grafitului prin purificare;
— complecşi solizi ai cărbunelui cu oxigenul, azotul şi sulful;
— compoziţia şi unele proprietăţi ale oxidului grafitic;

— reactivitatea materialelor din carbon cu gazele la temperaturi ridicate;
— reacţia grafitului cu bioxid de carbon la temperaturi joase;
— oxidarea carbonului şi a grafitului;
— reactivitatea carbonului grafitic în timpul combustiei şi a oxidării;
— schimbări de structură în carbon în timpul oxidării;
— oxidarea carbonului şi a grafitului;
— proprietăţile mecanice ale grafitului la temperaturi ridicate;
— aplicarea metodelor ultrasonice şi de inducţie la încercările cu carbon.

* * *

Comunicările celei de a III-a sesiuni ştiinţifice a cadrelor didactice din Institutul Politehnic — Bucureşti

Secţia I: Chimie şi tehnologie organică

Joi 27 iunie 1957, ora 17

1. Acad. prof. Neniţescu C. D., lector Avram M., ing. Maxim M.: „Deschideri de ciclu în seria ciclobutanului"
2. Acad. prof. Neniţescu C. D., lector Avram M., prep. Sliam E.: „Prepararea şi proprietăţile 1,2 — dibromciclobutanului.
3. Lector Ruckenstein E.: „Cu privire la cinetica dizolvării şi la cinetica absorbţiei însoţite de o reacţie chimică."
4. Lector Ruckenstein E.: „Teoria rectificării prin barbotarea în contracurent.

Vineri, 28 iunie 1957, ora 9

1. Prof. Blum I., lector Ionescu D. şi asist. Bercovici B.: „Studiul *p*H-ului cărbunilor din R.P.R."
2. Acad. prof. Neniţescu C. D. şi ing. Dinu D.: „Incercări sintetice pentru obţinerea benzociclobutadienei".
3. Conf. Săndulescu D.: „Echilibrul de repartiţie C_6H_6 (g) Ni $(CN)_2NH_3C_6H_6$ (s)".
4. Conf. Solomon O., prep. Hardt H., prep. Malek C.: „Copolimeri de stiren cu acrilonitril".

Vineri 28 iunie 1957, ora 17

1. Acad. prof. Neniţescu C. D. şi asistent. Badea F.,: „Adiţii solvolitice la acizii nesaturaţi".
2. Prof. Blum I., lector Bolchi Fr., ing. Kaba E. şi ing. Vereş E.: „Studiul caracteristicilor de cocsificare a diferitelor sorturi granulometrice din cărbunii din Valea Jiului".
3. Prof. Blum I., şi ing. Calotă M.: „Studiul variaţiei procesului de liant în funcţie de creşterea conţinutului de cenuşă din semicocs, la brichetarea semicocsului din lignit cu smoală".

Secţia II-a: Chimie anorganică şi analitică

Joi 27 iunie 1957, ora 17

1. Prof. Spacu P., lector Ovanezian A. şi asist. Găvănescu D.: „Contribuţii la utilizările analitice ale cloraminei T. — Dozarea volumetrică a zincului şi magneziului".
2. Prof. Spacu P., lector Ovanezian A. şi asist. Găvănescu D.: „Contribuţii la utilizările analitice ale cloraminei T." — „Dozarea volumetrică a fierului, aluminiului, vanadiului şi titanului".
3. Prof. Armeanu V. şi prof. Bardan D.: „O nouă metodă pentru determinarea gravimetrică a cuprului".
4. Prof. Armeanu V. şi prof. Bardan D.: „O nouă metodă pentru determinarea gravimetrică a mercurului".
5. Prof. Armeanu V., asist. Căplescu N. şi asist. Mihail G.: „O nouă metodă de determinare a cuprului în prezenţa mercurului".

Vineri 28 iunie 1957, ora 9

1. Prof. Spacu P. şi asist. Roboiu Fl.: „Metodă gravimetrică pentru dozarea urotropinei."
2. Prof. Spacu P. şi lector Teodorescu Gr.: „Metodă volumetrică pentru dozarea nitrofuranului"
3. Prof. Armeanu V., asist. Căplescu N. şi asist. Mihail Georgeta: „O nouă metodă de determinare a mercurului în prezenţa cuprului".
4. Prof. Armeanu V. şi asist. Ioniţă Gh.: O nouă metodă sensibilă pentru identificarea cuprului cu *p*-fenilendiamină.

Vineri 28 iunie 1957, ora 17

1. Prof. Spacu P. şi asist. Hlevca M.: „Studiu asupra unei noi clase de tiociniaţi metalici complecşi."
2. Prof. Armeanu V., asist. Camboli D. şi prep. Iancu C.: „O nouă metodă sensibilă pentru decelarea cobaltului".
3. Prof. Armeanu V., asist. Camboli D. şi prep. Iancu C.: „O nouă metodă pentru decelarea nichelului".
4. Prof. Armeanu V., asist. Camboli D. şi prep. Iancu C.: „O nouă metodă pentru decelarea fierului".

Secţia III-a: Tehnologia anorganică

Joi 27 iunie 1957, ora 17

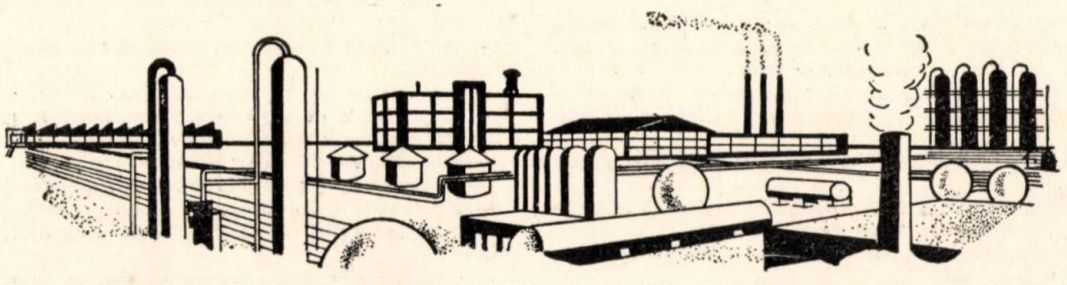
1. Prof. Ionescu T., asist. Cristoloveanu V. şi ing. Dumitriu Gh.: „Schimbători de ioni pe bază de lignină."
2. Prof. Ionescu T., conf. Goruneanu M. şi prep. Ionescu-Rîmnic Florica: „Schimbători de ioni pe bază de acizi humici".
3. Prof. Ionescu T., lector Fostiropol C. şi lector Bîrsan N.: „Material absorbant din diatomită".
4. Prof. Atanasiu I., lector Blum Lia şi prep. Popescu M.: „Reducerea electrolitică a *p*-fenetidinei."

Vineri 28 iunie 1957, ora 9.

1. Conf. Mendelsohn N.: „Contribuţii la fabricarea termofosfaţilor magnezieni." (Comunicarea II-a).
2. Lector Blum Lia: „Electrocromatografia pe hîrtie".
3. Prof. Solacolu S., lector Dinescu R. şi asist. Dinescu A.: „Rolul fazei lichide la arderea porţelanurilor din sistemele $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ şi $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$".

Vineri 28 iunie 1957, ora 17

1. Prof. Ionescu T., conf. Corina U., ing. Ionescu E., ing. Ionescu A.: „Inlocuirea catalizatorilor de platină-rodiu la oxidarea catalitică a amoniacului, cu catalizatori pe bază de oxid de fier, activaţi cu bismut şi mangan."
2. Prof. Ionescu T., conf. Corina U., ing. Toma E. şi ing. Covrig I.: „Obţinerea unui îngrăşămînt pe bază de azot şi fosfor."
3. Prof. Solacolu S., lector Dinescu R., şi asist. Baltă P.: „Termogravimetria diferenţială a silicaţilor cu balanţa electronică cu înregistrare automată".



In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

PROCES CICLIC DE SEPARARE A AMONIACULUI ȘI A ACIDULUI CLORHIDRIC DIN CLORURĂ DE AMONIU

0,15 — 0,75 moli NH_4Cl se amestecă cu o topitură dintr-un mol de $NaHSO_4$ și amestecul este circulat din zona de amestecare prin prima zonă de distilare a HCl, iar apoi prin a doua zonă de distilare a NH_3, în care se mențin temperaturi respectiv de 220 ... 270°C în prima zonă și 330 ... 380°C în a doua zonă. În prima zonă este evacuat un flux de vapori (din care se recuperează HCl) și topitura parțial eliberată de fracțiuni volatile, iar din a doua zonă un flux de vapori și topitură, complet libere de fracțiuni volatile. Topitura este reintrodusă în zona de amestecare.

Căldura pentru distilare se aduce cu ajutorul unui mediu gazos inert, termorezistent, încălzit înafara aparatului, de exemplu vaporii de apă, azot, sau lichide organice volatile ca : dowterm E sau hidrocloruri aromatice clorurate.

08—1—099

FABRICAREA CLORURII DE ALUMINIU

$AlCl_3$ se obține prin reacția Al_2O_3 în strat fluidizat (granule de 0,5—1,0 mm) cu fosgenul. Amestecul de CO și Cl_2 este trecut peste un catalizator într-un turn cu umplutură ; pentru obținerea fosgenului temperatura este ridicată la 500°C.

Fosgenul obținut (cu un exces de 10—20 %) împreună cu Al_2O_3 este trecut la 500...800°C de jos în sus, printr-o cameră avînd forma unui con întors (cu baza în sus), se formează $AlCl_3$ vapori. Gazul evacuat este trecut la temperatura > 180°C prin dispozitive de captare a prafului (pentru captarea și reîntoarcerea în circuit a pulberii fine de Al_2O_3) iar apoi se prelucrează pentru precipitarea Al_2O_3. Fosgenul care nu a reacționat este reintrodus în circuit după separarea CO_2.

*

$AlCl_3$ anhidră sub forma unei pulberi mobile se obține prin acțiunea Cl_2 asupra capătului unei vergele de Al.

Căldura care se degajă în timpul reacției se evacuează din zona de reacție pe seama răcirii celuilalt capăt al vergelei masive de Al. Astfel se împiedică posibilitatea topirii chiar a unei cantități mici de Al.

$AlCl_3$ este evacuat din zona de reacție. Se crează condiții favorabile pentru menținerea $AlCl_3$ în stare de vapori. Răcirea corespunzătoare și forma răcitorului asigură transformarea vaporilor de $AlCl_3$ direct în stare solidă, fără contact cu pereții. Toate operațiile au loc în absența umidității.

08—1—0100

SINTEZA AMONIACULUI

Se propune un nou procedeu de sinteză a amoniacului din N_2 și H_2 constînd în introducerea unui catalizator de fier promotat, fin disperat, într-un flux de ($N_2 + H_2$) iradiat cu unde ultrasonice, cu o frecvență de > 20 000 cicli/s la 100 ... 200°C (în cazul unui catalizator nepromotat la 100 ... 325°C) și la o presiune de ~ 1 at sau de cîteva atmosfere (10 at).

08—1—0101

FABRICAREA EXPERIMENTALĂ A 100 t TERMOFOSFAT DE MAGNEZIU TOPIT

Sînt descrise experiențele efectuate la fabricarea termofosfatului de Mg din apatită concentrată, apatită brută și fosforită.

Au fost studiate diferite șarje și a fost determinată rezistența aparaturii la acțiunea corodantă a fosfaților topiți timp de 50 ore.

S-a stabilit granulația optimă pentru cocs ~ 80 mm și pentru substanța minerală ~ 50 mm.

S-au obținut produse cu un conținut de 10,9 — 22,5 % P_2O_5 (în funcție de materia primă utilizată) și urme de F (~ 0,17 %).

Durata diferitelor topituri ~ 200 ore. Producția pe 24 ore atingea 37 t/m² de suprafață a podelei cuptorului.

08—1—0102

CUPTOR DE PRĂJIRE A PIRITEI VHZ CU PRĂJIRE PARȚIALĂ IN STARE FLUIDIZATĂ

La Combinatul chimic Voskresensk s-au reconstruit cuptoarele VHZ cu realizarea prăjirii parțiale a piritei în strat fluidizat. După cum a arătat experiența de exploatare a unor asemenea cuptoare, intensitatea lor de lucru poate fi ridicată la 250 kg/m² și mai mult (în loc de 225 kg/m² în mod obișnuit). Conținutul de sulf în cenușa de pirită este de asemenea sub normă (< 2,5 %) și manopera necesară pentru deservirea cuptorului este micșorată.

Reconstruirea cuptoarelor VHZ se reduce la împărțirea fluxului de pirită în curs de prăjire și de gaze în două părți. Cea mai mare parte a piritei trece pe calea obișnuită ; a doua parte a piritei (20—30 %) cade în mod continuu de pe etajul al doilea în al treilea și apoi cade prin orificiul inelar în etajul al cincilea, fiind prăjită în stare fluidizată.

08—1—0103

CONCENTRAREA ACIDULUI AZOTIC

Acid azotic diluat se introduce la partea superioară a zonei de desorbție ; în același punct se introduce și o soluție concentrată de nitrat alcalino-pămîntos.

Vaporii de HNO_3 și de apă din zona de desorbție intră în partea inferioară a zonei de rectificare, din care, la partea superioară ies vapori de HNO_3, iar la partea inferioară, o soluție apoasă de HNO_3 care intră în partea superioară a zonei de desorbție. Din partea inferioară a zonei de desorbție iese o soluție diluată de nitrat alcalino-pămîntos care nu conține HNO_3 și care se trimite la evaporare.

08—1—0105

HEXAFLUORURA DE PLUTONIU

Hexafluorura de plutoniu poate fi obținută în mod simplu din tetrafluorura de plutoniu și fluor gazos într-un tub de nichel, la 600°C. Reacția este mai lentă decît cea a formării hexafluorurii de uraniu. PuF_6 este izomorf cu UF_6 și VF_6. PuF_6 proaspăt preparată este albă și cristalină la — 180°C ; se colorează însă la temperatura camerei în brun închis. Se descompune ușor în F_2 și fluoruri inferioare. Are p.f. = 62,3°C, sublimează însă la presiunea normală deja la 56,5°C.

08—1—0106

SULFURA DE TITAN CA LUBRIFIANT

Sulfura de titan fin măcinată este foarte adecvată ca lubrifiant, în special la piese de mașini supuse unor temperaturi ridicate. Disulfura de titan poate fi întrebuințată în condiții necorosive pînă la temperaturi de peste 1 000°C, iar în condiții corosive pînă la 300°C. În anumite cazuri pot fi utilizate și dispersiuni de disulfură de titan. Trisulfura de titan a fost de asemenea încercată și s-a constatat că aceasta este mai puțin stabilă decît disulfura. Ambele sulfuri ale titanului sînt mult superioare ca lubrifiant atît grafitului cît și disulfurii de molibden.

08—1—0107

RECUPERAREA ACIDULUI SULFURIC DIN DEȘEURI

Acidul sulfuric deșeu din industria petroliferă sau de la fabricarea alcoolilor sintetici din olefine, poate fi recuperat după un nou procedeu rentabil. După acest procedeu, acidul sulfuric deșeu se pune în contact cu cocs încandescent, la o temperatură exact menținută și nu prea înaltă.
Se obține un gaz cu un conținut mare în bioxid de sulf, iar substanțele organice conținute în acidul sulfuric se transformă în cocs.

08—1—0108

PROCEDEU DE OBȚINERE A INGRAȘAMINTELOR FOSFATICE

Se propune un procedeu de descompunere a fosfaților nativi în strat fluidizat, care se deosebește prin faptul că viteza fluxului de gaze care urcă în cuptor scade continuu.

Fosfatul care se introduce în acest strat se descompune cu degajare de F sub formă de SiF_4 sau — în cazul adăugării vaporilor de apă — sub formă de HF, iar apoi se aglomerează sau se topește și cade în partea inferioară a cuptorului.

Fosfatul și adaosurile introduse în vederea măririi temperaturii de topire și a accelerării reacției de descompunere de exemplu Na_2CO_3 pot fi luate cu o granulație mai grosieră, mai mare decît particulele de ciment.

Încălzirea cuptorului se poate realiza prin arderea combustibilului lichid sau gazos într-o atmosferă îmbogățită cu O_2 și conținînd vapori de apă sau suplimentare prin încălzire electrică, de exemplu cu ajutorul unui arc voltaic.

Cuptorul constă dintr-o parte inferioară cilindrică în care se introduce aer îmbogățit în oxigen (75 % O_2), ceva mai sus se injectează apă pentru răcirea produsului descărcat (în condițiile reacției, apa se transformă în vapori). Mai sus se injectează vapori de apă. Conținutul total de vapori în atmosfera cuptorului formează vol. 50 %. La partea mai superioară, cuptorul are o formă tronconică. În această parte se formează stratul fluidizat, cu ajutorul cărbunelui ce se introduce la partea inferioară tronconică. Mai sus, cuptorul se lărgește mult și la capătul superior se găsește o cameră cu un cazan de abur pentru utilizarea căldurii degajate.

Gazele care se evacuează sînt îndepărtate printr-un ciclon, în coș.

Cuptorul este căptușit cu cărămizi antiacide din AlO_3, MgO sau ZnO și, înafară de aceasta, în partea caldă, cuptorul posedă o cămașă de răcire cu apă.

Punerea în funcțiune se face cu ajutorul unui arzător de gaz.

Productivitatea cuptorului este de 140—200 t/24 ore amestec de fosfat. Consumul de combustibil 15 t. Produsul cu granulația de 0,5—1 cm conține pînă la 95 % din totalul de P_2O_5 în formă asimilabilă.

08—1—0109

FIXAREA AZOTULUI CU AJUTORUL REACTOARELOR NUCLEARE

Prin introducerea aerului comprimat cald într-un reactor nuclear care conține, drept combustibil, ^{235}U, se obțin oxizi de azot în mod rentabil. Un reactor poate să producă 100 000 t/an oxizi de azot, pe lîngă o cantitate de căldură care corespunde arderii a 500 000 t cărbune.

08—1—0110

CAPTAREA RADICALILOR LIBERI

S-a elaborat o nouă metodă de captare și păstrare a radicalilor liberi, cu ajutorul unui aparat original. În acest aparat se obțin radicali liberi prin trecerea unui gaz care conține molecule de azot, hidrogen, oxigen sau apă, cu ajutorul descărcărilor electrice de înaltă frecvență. Gazul care conține radicalii liberi se răcește bine cu ajutorul heliului lichid la 4,2 °K. La această temperatură, gazele se transformă într-un corp solid, care conține în stare congelată radicali liberi.

Comportarea radicalilor liberi poate fi urmărită și examinată spectroscopic, prin ferestrele cu care a fost prevăzut aparatul.

Prin studierea spectrului azotului tratat în aparat, s-a putut constata că acesta nu este identic cu azotul solid obișnuit. Fiecare atom liber de azot formează un complex cu legături slabe, cu cîteva molecule de azot din vecinătate și acest complex formează o unitate spectroscopică separată, diferită de atomi sau de molecule de azot. În timpul descărcărilor electrice se poate observa pe suprafața azotului solid o flacără albastră. După oprirea descărcărilor și a introducerii azotului gazos în aparat, se poate observa o luminiscență verde a azotului solid, care durează cîteva minute, avînd o perioadă de înjumătățire de 15 secunde. Dacă după încetarea fluorescenței, substanța se încălzește subit la 25 ... 30°K, apare din nou o flacără albastră care cuprinde întreaga substanță.

Oxigenul tratat în acest aparat dă o substanță solidă limpede, vitroasă, care are spectru destul de complex. La încălzire la 20°K, substanța se evaporă și se condensează din nou o substanță de culoare violetă, care constă dintr-un amestec de oxigen și ozon. La continuarea încălzirii se formează cantități mari de ozon.

Se pare că prin încălzirea substanțelor care conțin radicali liberi, s-ar putea iniția formarea compușilor chimici noi, deschizînd un drum nou în chimia temperaturilor foarte scăzute.

08—1—011

REDUCEREA CLORURII DE BISMUT CU CLORURA STANOASĂ

Prin iradierea bismutului cu neutroni se obține poloniul cu greutate atomică 210, care este un emițător de raze α cu o perioadă de înjumătățire de 138 zile, bine utilizabil pentru scopuri speciale. Clorura poloniului 210 poate fi ușor redusă în poloniu metalic, cu ajutorul clorurii stanoase și separarea polonului de bismut din care a fost obținut, este posibilă dacă operația de reducere este executată în condiții în care clorura de bismut nu se reduce.

Pentru determinarea acestei condiții s-a studiat echilibrul între clorura de bismut și clorura stanoasă la concentrații și temperaturi variate. S-a constatat că reducerea bismutului este favorizată la concentrații joase de clorură, la concentrații mari de bismut și la temperaturi joase.

08—1—0112

DIIMIDA ACIDULUI SULFURIC

Dacă se introduce într-un solvent organic inert la temperatura de sub —65°C tetraclorură de sulf fin divizat și butilamină, în proporție molacă 1 : 6 și se încălzește încet sub agitare puternică, are lor următoarea reacție :

$$6\ C_4H_9 - NH_2 + SCl_4 \rightarrow (C_4H_9-N=)_2\ S + 4\ C_4H_9NH_2.HCl$$

Clorhidratul de butilamină se precipită și se elimină prin filtrare. După evaporarea solventului se obține sub forma unui ulei galben, care se purifică prin distilare în vid înaintat, la temperatura camerei, o substanță care reprezintă din punct de vedere chimic compusul dibutilic al diimidei acidului sulfuros :

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 - N = S = N - CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

08—1—0113

Chimie Organică

ALCHILAREA AMINELOR AROMATICE CU ALCOOLI IN PREZENŢĂ DE NICHEL RANEY

A fost studiată utilizarea nichelului Raney drept catalizator la *N*-alchilarea aminelor aromatice cu alcooli.

Se aduc cîteva exemple (anilina cu etanol, cu *n*-butanul, *p*-aminofenol cu metanol).

Se arată că nichelul Raney prezintă unele avantaje faţă de catalizatori întrebuinţaţi în mod obişnuit.

08—2—080

SEPARAREA *P*-NITROCLORBENZENULUI DE *O*-NITROCLORBENZEN

Se încălzeşte amestecul de izomeri cu anilină în exces. Din *p*-nitroclorhenzen se formează 2-nitrodifenilamnia. Prin distilare, această substanţă se separă de *p*-nitroclorbenzen.

08—2—082

ALCHILAREA UREEI LA ATOMUL DE OXIGEN

Alchilarea ureei la atomul de oxigen poate fi efectuată prin acţiunea sulfatului de metil sau a $CH_3C_6H_4SO_3R$ (unde $R = CH_3$ sau C_2H_5) asupra ureei.

1. 60 g uree şi 126 g de $(CH_3)_2SO_4$ se amestecă 1 oră la 60°C sau 7 ore la 40°C, apoi se adaugă 350—400 ml picrat de litiu şi 300 ml de C_2H_5OH; se fierbe 5 minute şi se lasă circa 12 ore la 0°C. Metilisoureea se precipită sub formă de picrat cu p.t. 177°C. (Randament 60 %).

2. 60 g de uree se amestecă cu 186 g de $CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ timp de trei ore la 100°C; se adaugă 200 ml de acetonă, se amestecă o oră şi se lasă 12 ore la 0°C. Precipitatul obţinut (randament 67 %; p.t. 124...126°C) se încălzeşte la 90°C timp de 5 minute cu dioxan şi se filtrează, obţinîndu-se după răcire 80 % de *p*-toluensulfonat de metilisotioure cu p.t. = 134°C. Analog se obţine *p*-toluensulfonat de etilisouree.

08—2—083

ALCOOL FURFURILIC

Furfurolul poate fi transformat cantitativ în alcool furfurilic incolor, prin trecerea, în amestec stoechiometric cu hidrogen, asupra unui catalizator de cupru la 120...155°C. Catalizatorul se obţine prin amestecarea unui oxid de cupru reductibil cu 5—20 % silicat de sodiu anhidru şi reducerea amestecului granulat într-un curent de hidrogen, la temperaturi peste 400°C.

08—2—084

HEXACLORBENZEN

Benzenul se clorurează în prezenţa bioxidului de sulf (0,1—5 %) şi a razelor actinice. Se obţine un amestec cu un conţinut de pînă la 30 % izomer γ.

08—2—085

PREPARAREA ACIDULUI 2-NAFTOL-3 CARBOXILIC

Acest acid se poate obţine cu randament mai mare din β-naftol, dacă sarea acestuia cu un alcali se tratează cu bioxid de carbon, în prezenţa hidrurii unui metal alcalin. 72 g β-naftolat de sodiu se macină cu 12,4 g hidrură de sodiu, timp de 1 oră la 120°C şi apoi 1 oră la 150°C, într-o atmosferă de azot. Apoi se introduce bioxid de carbon la o presiune de 5 at şi se încălzeşte 8 ore la 230...250°C. Se obţine acidul 2-naftol-3-carboxilic cu un randament de 42 %.

08—2—086

COMPUŞII ORGANICI AI STANIULUI

Compuşii organici ai staniului care pot servi ca inhibitori la coroziune în lubrifianţi, avînd formula generală chimică $SnR_x(SR')_{4-x}$, pot fi obţinuţi prin reacţia compuşilor SnR_xY_{4-x} cu compuşii de tip R'SM la temperaturi de 10...100°C, într-un solvent inert. În aceste formule R' înseamnă CSYR", CSNR"R"' sau RS(Y'R')Y'R"; R,R", R"' sînt radicali de hidrocarburi cu 1—20 atomi de carbon; Y este un halogen, iar Y' înseamnă oxigen sau sulf; $n = 2—3$.

De exemplu, 200 g metanol în care s-a dizolvat 17,4 g izopropil xantat de potasiu, se adaugă la o soluţie de 26,4 g diclorură de dilauril staniu în 400 ml metanol. Adăugarea durează o oră. Apoi se separă stratul uleios, se filtrează şi se eliberează de solvent prin distilare. Se obţine diizopropil xantat de dilauril staniu. Se întrebuinţează 0,01—5 % drept adaos la lubrifianţi.

08—2—087

CONDIŢIILE DE FORMARE A RODANURII DE AMONIU DIN NH_3 ŞI CS_2 LA PRESIUNE

Ca rezultat al cercetării reacţiei între NH_3 şi CS_2 în autoclavă la 110°C s-a ajuns la concluzia că mecanismul de reacţie poate fi prezentat prin ecuaţiile:

$$4\ NH_3 + 2\ CS_2 = NH_4SCN + (NH_4)_2CS_3$$

$$(NH_4)_2CS_3 = NH_4SCN + 2\ H_2S$$

$$NH_3 + H_2S = NH_4HS$$

08—2—088

PROCEDEU DE SEPARARE-CONCENTRARE A FURFUROLULUI DIN SOLUŢII SAU DIN VAPORI

Soluţiile sau vaporii conţinînd furfurol, obţinute de exemplu la prelucrarea hidrolizatelor din lemn sau din alte substanţe care conţin hemiceluloze, se trec în cîteva rînduri, în contracurent, printr-un strat de cărbune activ, silicagel, wofatită şi alţi adsorbanţi. Apoi se îndepărtează furfurolul din adsorbant prin mijloace cunoscute, iar adsorbantul este reutilizat. În acest fel se obţine concomitent şi extragerea şi concetrarea furfurolului.

Utilizînd cărbune de sînge, se poate de exemplu extrage furfurolul din soluţii foarte diluate. Furfurolul se separă uşor din adsorbant în stare pură, prin antrenarea cu vapori de apă, cu soluţie fierbinte şi diluată de HCl sau cu solvenţi organici.

În exemplele prezentate se indică, că la trecerea în 3 rînduri a unei soluţii de 32,64 g furfurol în 2 l HCl printr-un strat de cărbune de sînge (înălţime 36,5 cm; diametru 3 cm). Se extrage 74 % din cantitatea de furfurol iniţială. Într-un alt exemplu, de asemenea în 3 faze, dintr-o soluţie de 75,3 g furfurol în 25 l de HCl de 2,5 % au fost extrase pe silicagel 69—74 % furfurol. Îndepărtarea furfurolului din cărbune sau silicagel se obţine prin distilare, iar în faza finală, prin antrenare cu vapori de apă.

Acest procedeu de separare a furfurolului este mult mai economic şi mai simplu de realizat, decît procedeele obişnuite de separare a furfurolului prin distilare.

08—2—089

PROCEDEU DE EXTRACŢIE A ACIDULUI ACETIC DIN SOLUŢII APOASE

CH_3COOH se extrage din soluţii apoase cu ajutorul unor solvenţi puţin solubili în apă, cu adaosul unei hidrocarburi din seria ciclohexanului, care se adaugă înainte de separarea CH_3COOH din extract, în proporţie de 3—20 % (mai bine 10—15 %), socotind asupra solventului. Hidrocarbura menţionată poate fi adăugată la solvent, înainte de extracţie. În acest caz, după distilarea extractului şi separarea condensatului în straturi, restul de solvent se utilizează din nou pentru extracţie. Hidrocarbura adăugată la solvent şi care împreună cu solventul formează lichidul de extracţie, poate fi apoi distilată şi introdusă, după recuperare, în instalaţia pentru separarea apei.

Procedeul prezintă următoarele caracteristici tehnice: În partea superioară a coloanei de extracţie se introduc 693 kg/h CH_3COOH de 30 %; în partea inferioară a coloanei 1 208 kg/h solvent, conţinînd 85 % acetat de etil şi 15 % ciclohexan. Din coloană este evacuat extractul conţinînd 13,8 % CH_3COOH şi 7,4 % apă. Prin distilarea extractului

se obţin 207,5 kg/h CH_3COOH anhidru, iar în instalaţia de separare stratul superior — 1771 kg/h solvent cu 23 kg/h apă şi stratul inferior — 95 kg/h apă cu 9 kg/h solvent. Prin distilarea stratului apos inferior şi a stratului apos îndepărtat de coloana de extracţie, în a doua coloană de distilare, se recuperează 32 kg/h solvent, care este reîntors la extracţie şi se obţine apă reziduală care conţine numai 0,5 kg/h CH_3COOH.

Introducerea în compoziţia solventului a 15 % ciclohexan micşorează cantitatea de apă extrasă de solvent, împreună cu CH_3COOH. Datorită acestuia, consumul de abur pentru separarea a 1 kg de CH_3COOH anhidru scade pînă la 2,3 kg în loc de 3,5 kg atunci cînd se utilizează acetat de etil singur.

08—2—090

FABRICAREA HEXACLORANULUI Se descrie fabricarea hexacloranului şi a preparatelor pe bază de hexacloran.

Hexacloranul se obţine prin clorurarea C_6H_6 în fază lichidă la temperatura optimă de 45...50°C. C_6H_6 este amestecat cu vapori de apă pînă la temperatura de 95°C, iar reziduul este turnat într-un cristalizator cu apă.

Hexaclorciclohexanul filtrat este uscat la o temperatură de cel mult 50°C.

Insecticide praf se obţin prin amestecarea pe kollergang a 80 părţi hexaclorciclohexan cu 20 părţi umplutură, cu măcinarea ulterioară a acestui concentrat cu cantitatea necesară de umplutură într-o moară cu bile. Creioane de hexacloran se obţin prin adăugarea la 70...80°C în 70 părţi parafină topită a 30 părţi hexacloran sub amestecare intensă.

08—2—091

CLORURAREA CETENEI Prin reacţie în fază gazoasă a cetenei cu clor gazos amestecat cu 60 mol % acid clorhidric gazos, la 100... 200°C, se obţine cu randament bun clorura acidului monocloracetic, $CH_2Cl.COCl$.

08—2—092

SEPARAREA ACIZILOR ARILSULFONICI S-a examinat solubilitatea sulfoacizilor aromatici în acid sulfuric diluat, de diferite concentraţii şi s-a constatat că acidul *p*-toluen sulfonic, *p*-xilen sulfonic şi acizii sulfonici aromatici, obţinuţi dintr-un ulei petrolifer, se separă uşor de amestecul de sulfonare, la o concentraţie de 65 % acid sulfuric, din cauza lipsei de solubilitate.

S-au elaborat diagrame triunghiulare de fază, la diferite temperaturi, pentru calcularea condiţiilor de separare.

08—2—093

OBŢINEREA ACIZILOR BIBAZICI PRIN OXIDAREA HIDROCARBURILOR PARAFINICE Prin oxidarea catalitică a hidrocarburilor parafinice în fază lichidă, la temperaturi de pînă la 150°C cu cantităţi de oxigen de 360 l/kg hidrocarbură s-a obţinut un amestec de acizi bibazici cu un randament de 115 %. Drept catalizatori se întrebuinţează 1 % naftenat de mangan cu promotor. Agitatorul a avut o viteză de 8 000 rot/min. Catalizatorul se adaogă în 3 rate, şi anume: la începutul reacţiei, după 3 şi după 4 $^1/_2$ ore. Durata totală a reacţiei este de 14—15 ore. Produsul final rezultat are o culoare foarte deschisă. O parte a acizilor bibazici se obţine sub formă cristalină, iar cealaltă parte este necristalizabilă. Partea cristalină se cifrează la 20—30 % şi constă din acid succinic, glutaric, adipic, pimelic şi suberic. Compoziţia acizilor bibazici superiori nu a fost încă elucidată. Metoda a fost încercată atît în laborator cît, şi în staţia pilot.

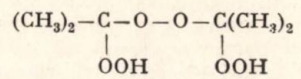
Acizii bibazici obţinuţi au fost încercaţi pentru prepararea răşinilor alchidice înlocuind parţial anhidrida ftalică. Drept alcool polivalent s-a întrebuinţat glicerină şi pentaeritrită. S-au obţinut rezultate satisfăcătoare pentru lacuri albe. Au fost preparate de asemenea esteri ai acestor acizi care au fost încercaţi ca plastifianţi foarte bine utilizabili la temperaturi foarte scăzute. Esterii cu 2-etilhexanol şi alcool decilic de la sinteza oxo pot servi ca lubrifianţi în locul esterilor respectivi ai acizilor sebacic şi azelaic. Folosirea acizilor bibazici obţinuţi este posibilă şi pentru diverse alte scopuri.

08—2—094

DIFENILAMINA Difenilamina se obţine cu randamente bune prin încălzirea anilinei sub presiune de 48—64 kg/cm², la 300...400°C în fază lichidă, în prezenţa de 1—25 % catalizator. Acest catalizator este compus din 1—10 părţi dintr-o sare de cupru (sulfat de cupru anhidru sau hidratat, sau clorură cuprică), 1—10 părţi metal fin divizat, de exemplu cupru, fier sau zinc şi 1—10 părţi dintr-o clorură care poate elibera acid clorhidric ca de exemplu clorură de amoniu sau clorhidrat de anilină.

08—2—095

UN NOU PEROXID AL ACETONEI Un nou, al treilea peroxid al acetonei a fost sintetizat din eter diizopropilic, prin oxidare cu perhidrol eteric. Prin distilare în vid, sau prin extracţie cu eter de petrol, se obţine substanţa sub formă de cristale cu p.t. 34...35°C, avînd următoarea formulă structurală:

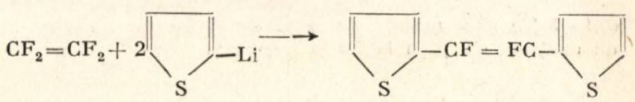


Aceeaşi substanţă a fost obţinută de asemenea din acetonă şi perhidrol 85 % în absenţa completă a acizilor.

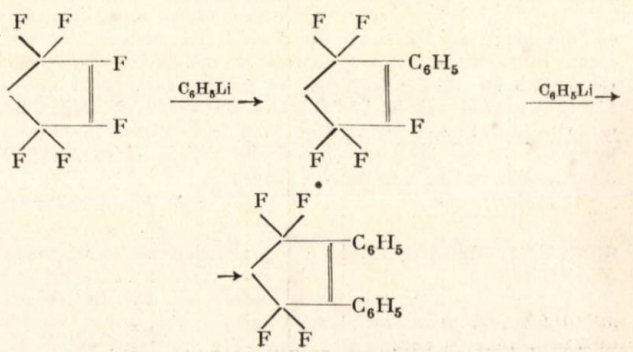
08—2—096

REACŢIA OLEFINELOR FLUORURATE CU COMPUŞII ORGANICI AI LITIULUI Olefinele fluorurate reacţionează cu compuşii organici ai litiului prin formarea unor noi compuşi olefinici scindînd concomitent clorura de litiu. Radicalul organic de la compusul litiu-organic se adiţionează la atomul de carbon, cel mai bogat în fluor, ca de exemplu $C_6H_5Li + CF_2 = CFCl \rightarrow LiF + C_6H_5CF = CFCl$. Din perfluoretilenă şi fenillitiu se formează în funcţie de condiţiile reacţiei difluorstilben, trifenilfluor etilenă, sau tetrafenil etilenă.

Reacţia de mai sus are loc şi în cazul compuşilor heterociclici şi aliciclici. De exemplu:



şi



08—2—097

Chimie Analitică

DETERMINAREA FOTOMETRICĂ A CLORBENZENULUI IN BENZEN

A fost stabilită metoda de determinare a micilor cantităţi de clorbenzen în benzen. Amestecul de analizat se nitrează iar derivatul 1-clor-3,4-dinitrobenzen se dozează fotometric cu ajutorul reacţiei de culoare cu piridină.

08—3—030

MICRODETERMINAREA NITROFURANULUI IN SOLUŢII 1 : 5 000

Nitrofuranul a găsit o largă întrebuinţare în practica medicală, ca remediu bactericid şi bacteriostatic. Din aceste motive s-a ivit necesitatea găsirii unei metode care să fie accesibilă nu numai în condiţiile unui laborator de analiză, ci şi în farmacie.

Se prezintă o astfel de metodă, care poate fi rezumată astfel: La 2 ml soluţie 0,01 *n* de iod se adaugă în eprubetă 2 picături de soluţie 10 % NaOH şi 2 ml soluţie nitrofuran 1 : 5 000. Peste 2 — 3 minute soluţia oranj devine galben deschisă sau incoloră. Atunci se adaugă H_2SO_4 diluat; iodul pus în libertate se titrează cu tiosulfat de sodiu 0,01 *n* (indicator — amidon). Se pune paralel şi o probă martor. Numărul de ml soluţie 0,01 *n* iod trebuie să corespundă a numărul de ml soluţie nitrofuran luată în lucru.

Nr. crt.	Cantitatea nitrofuran în 100 ml soluţie	Luat sol. iod 0,01 *n* ml	Luat sol. nitrofuran	S-au legat sol. 0,01 *n* iod în ml	Găsit nitrofuran	
					în 100 ml	în %
1	0,0208	2	2	0,840	0,0208	100,0
2	0,0208	2	2	0,848	0,0210	100,9
3	0,0208	5	5	2,078	0,0205	98,5
4	0,0208	5	2	2,130	0,0211	101,0

08—3—031

INTREBUINŢATEA PERMANGANATULUI DE ARGINT IN ANALIZA ORGANICA CALITATIVA

S-a elaborat o metodă pentru identificarea H,C,N,S, Cl, Br, J, As, Hg, folosind produsul de termodescompunere al permanganatului de argint, substanţă utilizată de autorii metodei în analiza cantitativă organică.

La încălzirea substanţelor organice cu produsul de descompunere a permanganatului de argint se observă că amestecul devine pe alocuri incandescent: carbonul şi hidrogenul se oxidează, dînd bioxid de carbon şi apă, mercurul legat organic se transformă în mercur metalic, sulful se transformă în sulfat de argint, o parte de azot rămîne sub formă de azotat de argint, fosforul şi arsenul se transformă în fosfaţi şi arseniaţi. Produsele de oxidare pot fi extrase din amestec prin procedee adecvate şi identificate.

Partea experimentală. Tubul pentru descompunere — un tub de sticlă de 4 mm grosime şi 13 cm lungime — se îngustează la o distanţă de circa 9 cm de la capătul superior, apoi partea mai scurtă se transformă în pipetă. Produsul de descompunere al permanganatului de argint se prepară prin metoda descrisă de autori în Collection of Czech. Comm. 1955, p. 953.

Prepararea probei. 0,1 — 1 mg de substanţă de analizat se amestecă cu circa 50 mg produs de descompunere. se amestecă şi se desface cu o spatulă metalică. În tubul de descompunere se pune puţin asbest şi se presează puţin cu spatula de metal pentru a forma un filtru. Proba pregătită se introduce în tubul de descompunere astfel ca să se obţină un strat de 0,5 cm — 1 cm, care apoi se acoperă cu puţin asbest.

Cînd proba este lichidă, atunci în tubul de descompunere se introduce întîi un strat de substanţă de contact, apoi cu ajutorul unei micropipete se introduc cîteva picături de substanţă de analizat şi pe urmă un strat subţire de permanganat de Ag.

Tubul astfel preparat se încălzeşte, reacţia durează cîteva secunde (se observă puncte incandescente).

Identificarea elementelor se face astfel:

Hidrogen — Se observă formarea picăturilor de apă pe părţile reci ale tubului.

Carbon — După terminarea reacţiei de oxidare, rămîne în tubul de descompunere o cantitate suficientă de bioxid de carbon necesară pentru identificare; la capătul superior al tubului se adaptează o pară de cauciuc şi se pompează conţinutul tubului peste o soluţie proaspăt filtrată de $Ba(OH)_2$ (circa 1 ml), ţinînd vîrful îngust al tubului aproape de suprafaţa soluţiei de $Ba(OH)_2$.

În prezenţa carbonului se observă o tulbureală la suprafaţa soluţiei de $Ba(OH)_2$.

Pentru evitarea pierderii de CO_2, tubul de reacţie se ţine în stare verticală după încălzire pînă la efectuarea probei cu $Ba(OH)_2$.

Azot — Azotul din substanţa organică se transformă parţial în oxizi de azot, din care o parte rămîne în amestecul de reacţie, iar altă parte se dizolvă în picăturile de apă condensate pe părţile reci ale tubului. Pentru identificarea oxizilor de azot se introduc în tubul de reacţie cîteva picături de apă (cu o micropipetă) şi se presează cu o pară de cauciuc prin amestecul de reacţie. O picătură de soluţie obţinută se pune pe o sticlă de ceas şi se tratează cu 1 ml de soluţie de difenilamină în H_2SO_4.

Sulf — A doua picătură de soluţie obţinută se trece într-o microeprubetă şi se tratează cu Ba Cl_2, 1 %.

Clor şi brom. — După efectuarea probelor pentru N şi sulfat, tubul de reacţie se spală cu apă, apoi se tratează cu cîteva picături de amoniac (1 :1) şi se presează prin amestecul de reacţie cu o pară de cauciuc adaptată la partea superioară a tubului.

Se formează un precipitat brînzos. Identificarea halogenului — clor sau brom — se poate face după metode cunoscute.

Fosfor şi arsen — În soluţia obţinută după filtrarea halogenurilor de argint, se identifică prezenţa AsO_4''' şi PO_4''' cu soluţie de molibdat. Arsenul poate fi identificat şi prin metoda Vasak.

Iod — Amestecul de reacţie după tratare cu amoniac, se tratează cu cîteva picături de Ag NO_3 30 %. Iodura de argint se dizolvă uşor în soluţie de $AgNO_3$. (Dacă Br şi Cl au fost prezente, atunci amestecul din tubul de reacţie se spală pînă ce reacţia pentru Cl' şi Br' este negativă). Soluţia obţinută se diluează cu apă; în prezenţa iodurii de argint apare o tulbureală, iar la o diluare mai înaintată un precipitat de AgJ'.

Mercur — Cînd sînt indicaţii că mercurul poate fi prezent, atunci modul de lucru se modifică. Tubul se umple aşa cum s-a descris mai sus. La capătul superior al tubului se adaptează o pară de cauciuc şi se trece un curent moderat de aer în timpul încălzirii. O cantitate oarecare de mercur, suficientă pentru identificare, se volatilizează şi se depune pe partea îngustă a tubului, sub formă de picături vizibile cu ochiul liber sau cu lupa. Pentru verificare se introduce o soluţie de ditizonă în cloroform, prin partea inferioară a tubului (1,3 mg în 100 ml CCl_4). Soluţia de ditizonă nu trebuie să vină în contact cu asbest. În prezenţa mercurului, culoarea verde a ditizonului se schimbă, devenind galben portocalie. Reacţia dintre mercur metalic şi ditizona este mai lentă decît cu ionul mercur, de aceea schimbarea de culoare nu apare imediat, ci abia după circa 1 minut.

Pentru efectuarea reacţiilor de indentificare pentru alte elemente, soluţia de ditizonă trebuie îndepărtată; pentru aceasta se trece un curent de aer prin tub, apoi se trage puţină apă în tub şi se evacuează,astfel încît apa de spălare să nu ajungă pînă la stratul de asbest. După aceea, reacţiile pentru identificarea elementelor, se fac aşa cum s-a descris mai sus.

Dacă concomitent trebuie făcută şi identificarea carbonului, atunci la vîrful tubului se adaptează un capilar îndoit, care se introduce într-o soluţie de $Ba(OH)_2$. Se încălzeşte tubul pînă la incandescenţă, trecînd un curent moderat de aer. După terminarea descompunerii se îndepărtează capilarul şi se indentifică prezenţa mercurului.

Metoda descrisă poate servi pentru orientarea rapidă asupra compoziţiei substanţelor.

08—3—032

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Ştiri din U.R.S.S.

Industria electrotehnică a început să utilizeze pe scară largă rășinile pe bază de siliconi ca agent de hidrofobizare pentru materialele dielectrice. Este interesant de subliniat că prin impregnarea acestor materiale cu siliconi, proprietățile mecanice și permeabilitatea față de aer nu se modifică. Cei mai folosiți agenți de impregnare sînt etil-și metilclorsilanul, precum și etilhidrosilanul. Prin impregnare, caracteristicile electrice ale electroizolanților se îmbunătățesc și își mențin valorile constante, chiar în condiții de funcționare la o umiditate mare. Datorită acestui fapt, industria electrotehnică sovietică a trecut la producția în serie a unor dielectrici de calitate constantă în care influența umezelii nu se face deloc resimțită.

* * *

Consumul de abur în industria chimică

În tabela de mai jos se indică consumul mediu de abur, în tone pe tona de produs finit, pentru principalele produse chimice;

Produsul	
Acid acetic din acetilenă	3,1
Acid acetic prin distilarea lemnului	2,8
Alumină	7,0
Sulfat de aluminiu	3,4
Clorură de aluminiu	2,7
Azotat de amoniu	1,5
Sulfat de amoniu	0,2
Vitamina C	240,0
Acid boric	2,2
Butadienă din alcool	22,0
Hipoclorit de calciu	3,3
Cazeină	12,0
Amidon din grîu	1,5
Alcool etilic din melasă	6,1
Alcool etilic prin sinteză	3,0
Oxid de etilenă	11,0
Formaldehidă 37%	2,2
Glicerină de la saponificare	4,0
Acid clorhidric	0,5
Apă oxigenată	9,0
Lactoză	40,0
Acid azotic	0,3
Nitroglicerină	1,8
Rășini fenolice	0,3
Silicagel	14,0
Bioxid de sulf lichid	3,3
Acid sulfuric	0,1
Hidroxid de sodiu electrolitic	2,0
Hidroxid de sodiu prin caustificare	1,4
Sodiu metalic	5,1
Bicromat de sodiu	3,0
Clorat de sodiu	5,4
Silicat de sodiu	0,5
Fosfat trisodic	0,1

Evoluția industriei chimice în R. Cehoslovacă

Republica Cehoslovacă se situează astăzi pe plan mondial ca una din cele cinci țări mari exportatoare de mașini. Exportul cehoslovac de mașini reprezintă astăzi peste 50% din exportul total al acestei țări în timp ce înaintea celui de al doilea război mondial, el nu reprezenta decît 6%.

Dar industria cehoslovacă exportă în cantități mari și medicamente, în cea mai mare parte sub formă de substanțe, atît în țările de democrație populară, cît și în țările din vestul Europei precum și în S.U.A.

Industria chimică cehoslovacă a cunoscut o mare dezvoltare după cel de al doilea război mondial.

Industria chimică de bază a produs în anul 1955 peste 383 000 t acid sulfuric, 60 500 t N_2 — ca îngrășăminte azotoase — 98 400 t P_2O_5 ca îngrășăminte fosfatice, circa 100 000 t hidroxid de sodiu, circa 100 000 t carbonat de sodiu, aproximativ 10 000 t clor și peste 80 000 t carbid.

Producția de mase plastice a atins în anul 1955, 49 000 t din care peste 3 000 t policlorură de vinil.

Cel de al doilea plan cincinal prevede o nouă dezvoltare a industriei chimice cehoslovace, după cum urmează:

Producția de acid sulfuric va crește cu 46% atingînd 560 000 t; cea de îngrășăminte azotoase cu 133% atingînd 141 000 t N_2; cea de îngrășăminte fosfatice cu 59% atingînd 156 000 t P_2O_5.

În ceea ce privește producția de mase plastice, aceasta va crește cu 36% atingînd 66 600 t, policlorura de vinil singură crescînd de trei ori la 9 000 t.

Instalația de benzină sintetică care funcționează prin hidrogenarea cărbunilor își dublează capacitatea de producție, iar pe linia petrochimiei, în afara rafinăriei existente la Ghely, care dispune și de o linie de cracare și are o capacitate de prelucare anuală de 350 000 t țiței, o nouă rafinărie se află în curs de construcție în apropierea orașului Brno.

Producția de ciment a Cehoslovaciei va crește în cursul acestui cincinal de la 2 800 000 t în 1955, la 4 520 000 t în anul 1960.

* * *

Evoluția producției de metale neferoase pe plan mondial

Deși omenirea a cunoscut aliajele metalelor neferoase înaintea celor feroase și le-a utilizat de milenii, consumul acestora a crescut în ultimul timp odată cu procesul de industrializare și de ridicare a nivelului de trai pe plan mondial — proces care a început abia acum un secol și jumătate. Numai așa se explică faptul că în mileniile parcurse de omenire pînă la sfîrșitul secolului al XVIII-lea, s-au consumat mai puțin metale neferoase decît într-un singur deceniu (1945—1955), ajungîndu-se la situația ca în anul 1955 consumul mondial de metale neferoase pe cap de locuitor să depășească 4 kg în timp ce în jurul anului 1800, acest consum să fie numai de 0,06 kg, cu toate că populația globului s-a triplat în în această perioadă.

Evoluția producției mondiale pentru cele cinci metale neferoase principale, exprimată în mii tone, pentru perioada menționată, este următoarea:

	1800	1850	1900	1950	1955
Aluminiu	—	—	10	1802	3101
Plumb	22	142	847	1756	2159
Cupru	17	57	539	2538	3104
Zinc	—	53	543	2080	2724
Staniu	9	18	92	172	171
Total metale neferoase	48	270	2031	8348	11259

Din examinarea acestei tabele rezultă că în timp ce la începutul secolului al XIX-lea, plumbul ocupa locul întîi în producția de metale neferoase, în prima jumătate a secolului XX, datorită dezvoltării pe care a luat-o industria electrotehnică, producția de cupru a început să depășească pe cea de plumb, pentru ca în ultimul timp și acesta să fie depășit de către aluminiu, datorită multiplelor utilizări pe care acesta le are, datorită descoperirii de imense zăcăminte de bauxită, a căror rezervă pe plan mondial depășește cu mult pe aceea a minereurilor cuprifere, precum și datorită prețului lui de revenire, în continuă scădere.

În anul 1955, consumul pe cap de locuitor de metale neferoase, pe plan

mondial, și pe țări, exprimat în kg/an a fost următorul :

	Al	Pb	Cu	Zn	Sn	Total
Lumea întreagă .	1,2	0,9	1,5	1,0	0,1	4,7
Japonia	0,5	0,5	1,2	1,3	0,1	3,6
Italia	1,3	1,1	2,5	1,1	0,1	6,1
Olanda	1,3	3,5	2,3	2,3	0,2	9,6
Franța.	2,5	2,4	4,5	3,5	0,2	13,1
R.F.G.	3,4	3,7	6,8	4,2	0,2	18,3
Elveția	7,2	3,2	5,7	3,2	0,1	19,4
Canada	5,6	3,9	8,2	3,9	0,3	21,9
Suedia	4,2	4,9	9,4	3,8	0,1	22,4
Belgia	2,7	5,0	7,8	10,8	0,3	26,0
Anglia	5,7	5,6	9,9	5,0	0,4	26,6
S.U.A.	9,8	4,5	8,5	6,1	0,4	29,3

Deși pînă în secolul al XIX-lea centrul de greutate al exploatării și prelucrării minereurilor de metale neferoase a fost Europa, în secolul al XX-lea exploatarea și chiar prelucrarea acestor minereuri s-a extins atît de mult în celelalte continente, încît continentul nostru nu mai ocupă nici măcar locul întîi pe lista producătorilor.

În paralel cu noile zăcăminte descoperite pe continentele neexplorate decît în ultimul timp, odată cu desființarea colonialismului au început să se creeze și întreprinderi pentru prelucrarea acestor minereuri în noile state independente create în care s-a ajuns astfel de la o exploatare de minereuri, la o producție de metale pure și aliaje.

În toate statele care se dezvoltă pe linia industrializării și care dețin zăcăminte de minereuri de metale neferoase, se manifestă tendința de a se ajunge la o egalare a capacității de prelucrare a instalațiilor cu producția de minereuri, tocmai în vederea diminuării exportului de materii prime și înlocuirii acestora cu produse finite. Totodată, tendința de a amplasa uzinele de prelucrare a minereurilor cît mai aproape de locul de extracție al acestora se manifestă din ce în ce mai net.

Faptul că în ultimii ani prețul de cost al metalelor ușoare a scăzut în așa măsură încît acestea au devenit mai ieftine decît metalele grele, a determinat extragerea acestora prin noi procedee și din zguri depozitate de decenii și nevalorificate pînă acum.

Trebuie subliniat de asemenea faptul că evoluția deosebit de rapidă a maselor plastice în ultimii zece ani a determinat pe unii să creadă că deoarece masele plastice pot înlocui în unele domenii metalele neferoase, în condiții foarte economice, acestea din urmă devin de domeniul trecutului — fără vre-o perspectivă în viitor. Această concepție este și ea depășită deoarece creșterea continuă a nivelului de trai, precum și creșterea populației asigură atît maselor plastice, cît și metalelor aceleași posibilități de utilizare, ca să nu mai vorbim de domeniile specifice în care nici unul din materialele menționate nu poate fi înlocuit cu celălalt, așa încît dinamica de perspectivă a producției de metale neferoase nu poate manifesta nici un accent de micșorare.

Evoluția producției de metale neferoase pe plan mondial, examinată pe elemente, se prezintă după cum urmează :

— Producția mondială de aluminiu a crescut în deceniul 1946—1955 de patru ori, indicele de creștere cel mai mare în Europa prezentîndu-l țările din lagărul socialist, cu 446 %, în comparație cu țările din vestul Europei în care această producție a crescut în perioada menționată numai cu 288 %. De asemenea, trebuie subliniată creșterea de producție din Asia, care s-a mărit de 12 ori în raport cu aceea din America care a crescut numai de 3,3 ori.

Repartizată pe continente și exprimată în mii tone, producția de aluminiu a evoluat după cum urmează :

	1946	1954	1955
Lumea întreagă	774,3	2 807,9	3 101,2
din care :			
Europa de vest.	127,6	493,2	544,9
Asia	6,5	65,2	72,0
America	547,2	1 832,6	1 973,3

*

În paralel cu creșterea producției de aluminiu, producția mondială de bauxită a crescut de la 4,56 milioane tone în anul 1946, la 16,28 milioane tone în 1955.

*

— Producția mondială de plumb a crescut în perioada 1946 — 1955 cu 87 %, în timp ce aceea de minereu de plumb a crescut cu 82 %. Repartizată pe continente producția mondială de plumb exprimată în mii tone a evoluat după cum urmează :

	1946	1954	1955
Lumea întreagă	1 154,4	2 124,5	2 159,1
din care :			
Europa de vest.	210,1	563,7	595,6
Asia	5,2	49,7	56,3
Africa	16,1	69,1	70,7
America	697,5	903,1	869,5
Australia.	152,1	242,9	228,5

*

— Producția mondială de cupru a crescut în ultimul deceniu cu 86 %. Exprimată în mii tone cupru rafinat, această producție a evoluat, pe continente, în modul următor :

	1946	1954	1955
Lumea întreagă	2 089,1	3 463,8	3 814,9
din care :			
Europa de vest.	376,3	784,4	831,7
Asia	29,7	126,8	132,7
Africa	123,3	303,1	305,2
America	1 348,8	1 745,6	1 982,3
Australia.	23,0	37,9	39,0

* * *

Producţia mondială de zinc a crescut în ultimul deceniu cu 94 % evoluînd, pe continente, în modul următor (în mii tone Zn):

	1946	1954	1955
Lumea întreagă	1404,6	2 453,7	2 724,0
din care :			
Europa de vest	251,1	745,2	762,8
Asia	11,3	101,9	112,5
Africa	17,5	59,0	61,7
America	920,6	1 062,9	1 255,7
Australia.	77,5	104,6	101,0

Producţia mondială de minereuri de staniu s-a dublat în perioada 1946—1955, în timp ce producţia de metal a crescut numai cu 82 %. Producţia de minereuri de staniu este acoperită de Asia în proporţie de 57 %, acest continent asigurînd însă numai 39 % din producţia de metal, în timp ce Europa extrage numai 2 % din producţia mondială de minereu şi produce 35 % din producţia mondială de metal.

Repartizată pe continete şi exprimată în mii tone, producţia mondială de staniu a evoluat astfel :

	1946	1954	1955
Lumea întreagă	106,6	199,8	193,9
din care :			
Europa de vest.	33,7	71,1	68,3
Asia	12,3	74,6	74,5
Africa	4,6	3,3	3,8
America	45,9	29,9	25,0

*

— În ceea ce priveşte producţia de cadmiu aceasta a atins pe plan mondial 7 890 t, ceea ce reprezintă practic o dublare în ultimul deceniu. Ea a atins în anul 1955, 120 t în Norvegia, 150 t în Anglia, cîte 190 t în R. P. Polonă, Italia şi Franţa, cîte 300 t în Japonia şi Austria, 320 t în RFG circa 600 t în Belgia.

Producţia mondială de magneziu a scăzut din 1952 de la 148 500 t la 125 400 t în 1955. 84 % din această producţie este asigurată de numai două ţări, Uniunea Sovietică şi S.U.A., fiecare dintre ele producînd aproximativ 50 000 t. Restul producţiei este asigurat în cea mai mare parte de Norvegia, Canada, Anglia, Italia şi Franţa.

*

Producţia mondială de nichel a crescut de la 117 900 t în anul 1946 la 240 000 t în 1955. În această perioadă cel mai mare indice de creştere al producţiei fiind deţinut de Uniunea Sovietică care şi-a triplat producţia.

*

— În ceea ce priveşte producţia mondială de mercur, ea a crescut în ultimul deceniu cu numai 23 %, de la 5 260 t la 6 504 t. În această perioadă producţia de mercur a Italiei a crescut de la 1 750 la 1 850 t/an, cea a Spaniei de la 1 440 la 1 500 t/an cea a Mexicului de la 400 la 1 030 t/an iar, a Jugoslaviei de la 300 la 500 t/an.

*

Producţia şi consumul mondial de azot

În anul 1955 — 1956 producţia mondială de azot, exprimată în mii tone N_2, a evoluat, pe sortimente, în comparaţie cu anul precedent, după cum urmează :

	1954—1955	1955—1956
Sulfat de amoniu	2 395	2 605
Cianamidă	359	335
Azotat de sodiu	281	265
Azotat de calciu	368	331
Azotat de amoniu utilizat ca atare ca îngrăşămînt	656	836
Azotat de calciu şi amoniu	1 099	1 086
Amoniac şi soluţii amoniacale folosite direct sau indirect ca îngrăşămînt . .	936	978
Uree folosită ca îngrăşămînt	162	212
Alte forme de compuşi azotaţi . . .	1 707	1 863
Total	7 963	8 611

Creşterea procentuală de azot în aceeaşi perioadă, exprimată în tone N_2 se prezintă astfel :

Consumul mondial total de azot a crescut de la 7 685 000 t în anul 1954 — 1955, la 8 461 000 t în anul 1955—1956, ceea ce reprezintă o creştere de 10,1 %.

Consumul mondial total de azot pentru agricultură a crescut în aceeaşi perioadă cu 10,8 %, de la 6 424 000 t la 7 116 000 t. Acest consum reprezintă în momentul de faţă 85 % din întreaga cantitate de azot produsă, restul de 15 % fiind destinat industriei, instalaţiilor frigorifice, maselor plastice etc.

* * *

Indici tehnico-economici

O instalaţie pentru fabricarea superfosfatului triplu cu o capacitate de producţie anuală de 200 000 t, recent pusă în funcţiune, a costat 10 400 000 dolari.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pentru o tonă de produs finit sînt următoarele :

fosfaţi primari (cu 31 % P_2O_5) 1,20 t
fosfaţi secundari (cu 33,5 % P_2O_5) 0,46 t
acid sulfuric (93 %) . . 1,00 t
apă de spălare . . . . 1,54 m³
păcură . . . . . 27 litri
energie electrică (kWh) . . 136 kWh

Superfosfatul triplu obţinut are următoarea compoziţie exprimată în procente greutate :

P_2O_5 total	48,1
P_2O_5 insolubil în citrat	1,8
P_2O_5 asimilabil	46,3
P_2O_5 solubil în apă . .	43,0
CaO	20,8
Sulfaţi	2,8
Umiditate	3,2
Acid liber (extracţie cu acetonă)	5,6
Fluor	2,3

Rocile fosfatice folosite ca materie primă în instalaţia descrisă au următoarea compoziţie, exprimată în procente greutate

	Fosfaţi primari	*Fosfaţi secundari*
P_2O_5 total	31,1	33,4
CaO	46,0	47,1
Fluor	3,6	3,5
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$ . . .	1,6	1,7
Sulf	1,3	0,2
Reziduu insolubil în acizi	8,7	7,6
Umiditate (la 100°C timp de 2 ore) . . .	1,1	0,5

* * *

Creşterea producţiei şi consumului de îngrăşăminte în Europa

%	1954/1953	1955/1954	1956/1955	1956/1953
Producţie				
Îngrăşăminte azotoase (N_2)	13	10	9	36
Îngrăşăminte fosfatice (P_2O_5)	12	9	3	25
Îngrăşăminte potasice (K_2O)	9	5	3	18
Consum				
Îngrăşăminte azotoase (N_2)	13	8	7	31
Îngrăşăminte fosfatice (P_2O_5)	12	5	2	20
Îngrăşăminte potasice (K_2O)	9	5	3	18

Necesarul de energie electrică pentru diferite produse chimice

Consumul de energie electrică necesar obţinerii unui anumit produs diferă după procedeul folosit, după capacitatea instalaţiei şi după gradul de mecanizare şi automatizare al instalaţiei, aşa încît indicii de consum au o valoare relativă. Cu toate acestea, pentru instalaţiile moderne puse în funcţiune în ultimii ani, s-au calculat următorii indici medii pentru principalele produse chimice :

Produsul	*kWh/t*
Acid acetic din acetilenă	464
Acid acetic prin distilarea lemnului	62
Acid azotic	420
Acid clorhidric de sinteză	4,4
Acid clorhidric din NaCl şi H_2SO_4	95
Acid clorhidric	310
Acid boric	55
Acid fosforic (procedeu Dorr)	114
Acid fosforic (cuptor electric)	4 200
Acid sulfuric	33,2
Amoniac	1 660
Alumină din bauxită	198
Aluminiu	20 000
Apă oxigenată	17 700
Alcool etilic de fermentaţie	37,5
Alcool etilic de sinteză	660
Acid ascorbic	9 100
Bioxid de carbon solid	345
Bioxid de sulf lichid	4,4
Butadienă din alcool	121
Carbonat de sodiu	106
Clorat de sodiu	5 950
Clorură de amoniu	188
Carbură de calciu	3 750
Carbură de siliciu	9 300
Cianamidă de calciu	4 640
Cumarină	1 000
Cupru electrolitic	2 650
Clorură ferică	8,8
Ciment	110
Etilenglicol din clorhidrină	177
Formaldehidă 37%	66
Fosfat de amoniu	15,5
Fofat trisodic	89
Fenol	288
Fluor electrolitic	6 400
Glicerină	11
Grafit	3 750
Hidroxid de magneziu	32
Hidroxid de sodiu prin caustificare	98
Hidroxid de sodiu + clor electrolitic	1 650
Hidrogen din gaz de apă	1 330
Litopon	110
Magneziu electrolitic	17 700
Mangan electrolitic	11 300
Mătase artificială	5 830
Nitroglicerină	94
Oxigen lichid	2 050
Oxigen, producţie pe scară industrială mare	485
Oxid de etilenă	154
Oxid de zinc	400
Sulfat de aluminiu	33,2
Sulfat de amoniu	31
Silicagel	66,2
Sulfură de carbon	1 000
Sodă	10 800
Superfosfat	24,3
Uree	375
Zinc electrolitic	3 750

* * *

Evoluţia producţiei de mase plastice în S.U.A.

Producţia de mase plastice şi de răşini sintetice, exceptînd pe cele pe bază de celuloză, a atins în anul 1955, 1 697 506 t, ceea ce reprezintă o creştere de 32% faţă de anul precedent. Masele plastice pe bază de celuloză au atins în acelaşi an o producţie totală de 65 830 t.

În 1955, răşinile vinilice au ocupat primul loc în producţie, cu 319 162 t, marcînd o creştere de 34% faţă de anul precedent.

Răşinile pe bază de stiren ocupă locul al doilea cu 281 026 t. Răşinile fenolice ocupă locul al treilea cu o producţie de 255 602 t, marcînd o creştere de 30% faţă de anul 1954. Producţia de răşini alchidice a atins 246 522 t, iar aceea de răşini ureoformaldehidice şi melaminice 148 917 t. Producţia de răşini pe bază de poliesteri folosiţi în special la fabricarea de stratificate la presiune joasă a atins 28 148 t faţă de 22 246 în anul 1954, iar producţia de polietilenă totalizează, în 1955, 182 508 t.

* * *

O nouă uzină clorosodică în Finlanda

În nordul Filandei se construieşte în acest an o instalaţie pentru electroliza clorurii de sodiu, cu o capacitate de producţie anuală de 6 000 t clor, 6 750 t hidroxid de sodiu şi 170 t hidrogen. Această uzină este construită de societatea Krebs şi costă circa 12,8 milioane dolari.

* * *

RECENZIE

GH. GROSS: **Industria varului din R.P.R. şi perspectivele ei de dezvoltare**

1. *Aspectul tehnologic al industriei varului de construcţii din R.P.R.*

Indicii de calitate de consumuri specifice şi preţ de cost în fabricile noastre de var cu gaz metan de la Turda, Fieni, Răsăritul, Sinaia şi din fabricile de zahăr Tg. Mureş, Bod şi Chitila au atins un nivel superior nivelului din alte ţări.

În tabela 1 sînt arătaţi aceşti indici.

Indici de calitate de consumuri specifice şi preţ de cost în fabricile noastre de var cu gaz metan

Tabela 1

Fabrica	Conţinutul de nears %	Consumul specific de combustibil kcal/kg var	Preţ de cost lei/t var
Turda	7	1 250	80
Fieni	4	1 600	160
Sinaia	6	1 600	140
Răsăritul (Hoffman)	3 — 4	2 000	120
Zahăr Bod	5	1 150	150
Zahăr Tg. Mureş	5	1 200	150
Zahăr Chitila	7	1 100	200

Conţinutul de nears în ţările care ard varul cu cărbuni, se ridică la circa 25% faţă de 5% din fabricile noastre menţionate în tabelă. Consumul specific de căldură este cu circa 50% mai ridicat, şi preţul de cost este cu mult mai mare (pînă la 3 — 4 ori) decît în fabricile menţionate.

Condiţiile tehnice şi tehnologice bune din fabricile menţionate, nu sînt realizate în întreaga noastră industrie de var.

Fabricile lipsite de gaz metan sînt nevoite să folosească ligniţi de calitate inferioară la arderea calcarelor curate care se ard foarte greu (la 1 300°C) şi din acest motiv, nu reuşesc să obţină decît var cu conţinut ridicat în nears, pînă la 20 — 30% şi la un preţ de cost ridicat, 250 — 300 lei/t var. Producţia specifică a cuptoarelor noastre verticale de var cu gaz metan este arătată în tabela 2.

Producţia specifică a cuptoarelor noastre verticale de var cu gaz metan

Tabela 2

Cuptorul de la	Volumul util m^3	Productivitate specifică kg var/m^3 volum util în 24 ore
Turda	135	450
Fieni	150	470
Sinaia	70	260
Temelia	100	500
Bod	33	1 050
Tg. Mureş	20	900
Chitila	40	630
Uz. Chimice Turda	70	145

Aplicarea metodei înaintate de ardere din industria zahărului la toate cuptoarele verticale de var, va duce la dublarea producţiei acestor cuptoare, la reducerea consumului specific de combustibil pînă la 1 200 kcal/kg var şi îmbunătăţirea calităţii varului.

O parte însemnată din producţia noastră de var se realizează de industria locală în cuptoare, de cîmp cu gaz metan. Productivitatea acestor cuptoare este de 50 — 100 kg/var/m³ în 24 ore. Consumul specific de combustibil este de 600 — — 1 000 m³ gaz metan/t var.

Transformarea acestor cuptoare în cuptoare cu funcţionare continuă nu necesită modificări constructive. Pe această cale se poate mări productivitatea lor de 5 — 7 ori şi se poate reduce consumul specific de combustibil de 3 — 4 ori. De asemenea se va mări şi productivitatea muncii cu 50 —60 %.

2. Producţia de var

Producţia de var de construcţie a ţării noastre a variat în intervalul 1938 — 1955 în felul arătat în tabela 3.

Variaţia producţiei de var de construcţie în ţara noastră în intervalul 1938-1955

Tabela 3

Anul	1938	1950	1955
Mii tone	150	220	460
%	100	146	303

În cadrul acestei creşteri a producţiei totale, creşteri importante marchează producţia Sfaturilor Populare, nivel 239 % în 1955, faţă de 1950 şi a Ministerului Industriei Alimentare, nivel 327 % în 1955 faţă de 1950.

Repartizarea procentuală pe departamente a producţiei varului de construţie în anii 1950 şi 1955 este arătată în tabela 4.

Repartizarea procentuală pe departamente a producţiei varului de construcţie în anii 1950 şi 1955

Tabela 4

	1950	1955
Total producţie de var %	100	100
din care :		
M.I.M.C.	51,8	34,0
Sfaturile Populare	28,6	33,0
Centrocoop	—	12,7
M.I.M.C.M.	11,8	8,2
M.I.A.	5,9	9,3
M.I.Ch.	1,8	0,7
Diverşi	0,1	2,1

Producţia de var în 1955 în ţara noastră a fost de circa 27 kg pe cap de locuitor, faţă de circa 100 kg în Republica Cehoslovacă.

Prin introducerea metodelor înaintate de ardere a varului se poate asigura în următorii 2 — 4 ani o creştere importantă a producţiei de var.

În tabela 5 este arătat sporul de producţie anual. care se va putea realiza printr-o utilizare mai intensă a cuptoarelor existente.

Sporul de producţie anual care se va putea realiza printr-o utilizare mai intensivă a cuptoarelor existente

Tabela 5

Cuptoare	Sporul de producţie mii tone var/an
— Verticale cu gaz metan M.I.M.C.	100
— De cîmp cu gaz metan Sfaturile Populare — Centrocoop	100
— Verticale cu gaz metan M.I.Ch.	30
— Verticale fără gaz metan (cu ligniţi sau cu păcură) M.I.M.C.	45
— Verticale cu păcură M.I.A.	30
Total :	305

Cuptoarele de var cu capacitate de producţie de 15 — 30 t/24 ore, cu ligniţi, necesare industriei locale sînt posibile de realizat. Printr-un efort susţinut a specialiştilor noştri devotaţi, putem afirma că şi această problemă va fi rezolvată încă în anul curent. Se poate aştepta, ca în decurs de 2 — 3 ani, regiunile lipsite de gaz metan să obţină circa 150 000 t var ars cu lignit.

3. Cuptorul de var vertical, cu gaz metan, proiectat de I.S.P.I.M.C.

Realizarea unui cuptor vertical de var cu gaz metan de mare productivitate, este necesară industriei varului de construcţie şi industriei de carbid din R.P.R.

În tabela 6 sînt redate caracteristicile esenţiale ale cuptoarelor I.S.P.I.M.C., alături cu ale cuptorului Turda.

Tabela 6

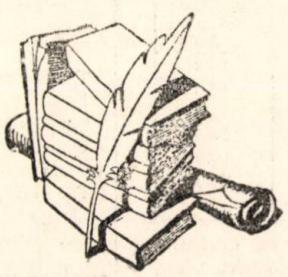
Specificaţia	Cuptorul		
	3 600 mm∅	4 500 mm ∅	Turda
Costul investiţiei, lei	1 120 000	1 308 000	2 423 000
Producţia anuală, t	30 000	48 000	19 200
Costul specific de investiţie, lei/t	37,5	27,5	136

Costul specific de investiţie al cuptoarelor proiectate este de 3,5 — 4,5 ori mai mic decît al cuptorului Turda, mulţumită investiţiei mai ieftine şi intensităţii de ardere mai mari.

Productivitatea muncii este de 8 — 12 ori mai mare ca cea uzuală, mulţumită mecanizării totale a încărcării şi extracţiei.

Realizarea cuptoarelor proiectate contribuie la introducerea tehnicii avansate în industria varului de construcţie şi a varului industrial. Aceste cuptoare sînt avantajoase atît din punct de vedere al exploatării, cît şi al costului de investiţie.

(*După Revista Construcţiilor şi Materialelor de Construcţie. nr. 5,1957*).



Országos Műszaki Könyvtár

CATRE CITITORI

IN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățămîntului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 3.07.30.

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 și 3.07.30. Administrația și Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 071012 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, București. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual.
Prețul unui exemplar 5 lei.

Nomograma pentru determinarea factorului de corecţie la soluţii normale de titrare

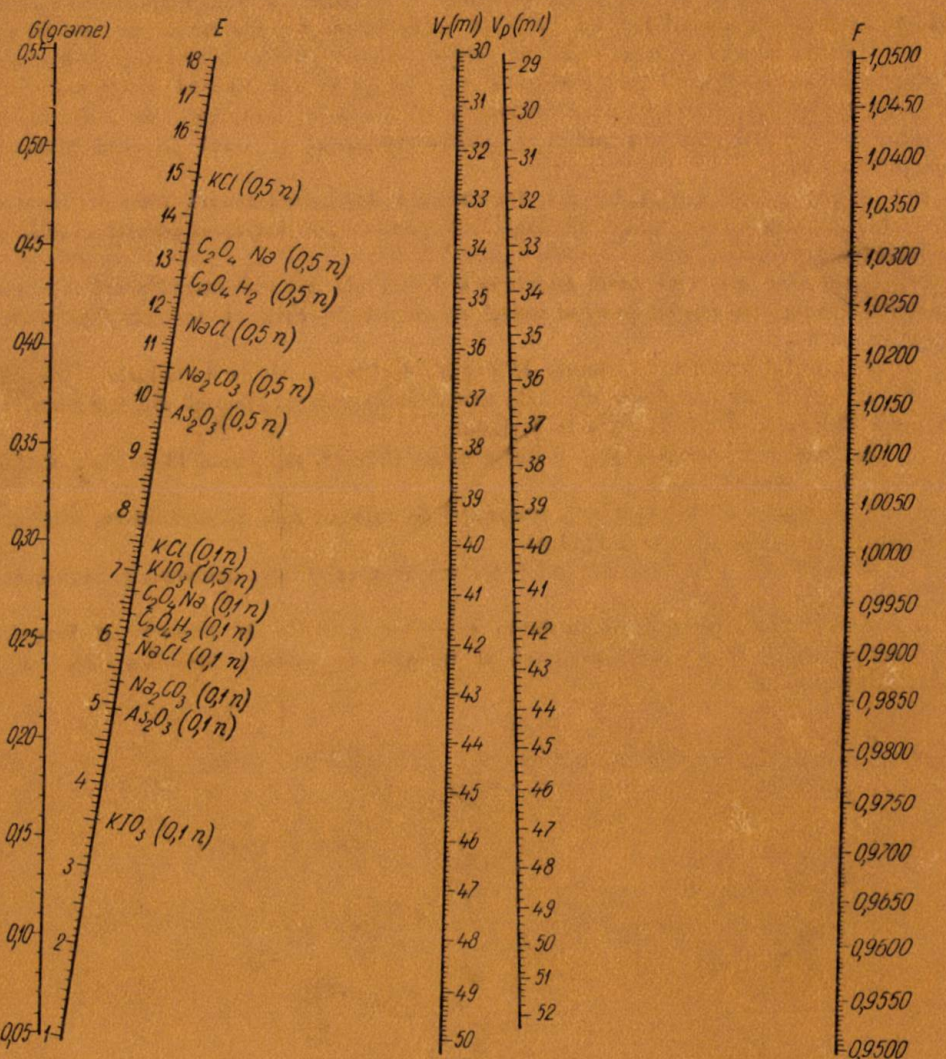
Dr. O. FREHDEN şi Ing. SARA HELLER

Formulele de calcul :

$$P = \frac{V_T}{V_P} \qquad V_T = \frac{G}{E} \qquad F = \frac{G}{EV_P}$$

în care :

F este factorul de corecţie a soluţiei de titrare ;
V_P — cantitatea de soluţie folosită practic pentru titrare de substanţe etalon, în cm^3 ;
V_T — cantitatea de soluţie teoretic necesară pentru titrare de substanţă etalon, în cm^3 ;
G — cantitatea de substanţă etalon cîntărită în g ;
E — greutatea echivalentă a substanţei etalon corespunzătoare normalităţii soluţiei de titrare, în g/cm^3. (Se împarte greutatea echivalentă la 2 000 pentru soluţii 0,5 *n* şi la 10 000 pentru soluţii 0,1 *n*).



Exemplu : Se determină factorul unei soluţii $KMnO_4$ 0,1 *n* folosindu-se ca substanţă etalon acid oxalic. Se cîntăresc 0,2500 g acid oxalic şi se folosesc pentru titrare 40 cm^3 soluţie $KMnO_4$ 0,1 *n*, a cărui factor vrem să-l aflăm. Se uneşte punctul 25 de pe scala *G* cu punctul $C_2O_4H_2$ (0,1 *n*,) de pe scala *E*. Pe scala V_T se citeşte 39,7. Acest punct se uneşte cu punctul 40 de pe scala V_P, iar pe scala *F* se citeşte 0,9920, care reprezintă factorul de corecţie al soluţiei de $KMnO_4$ 0,1 *n*.

C. 1251. Intrepr. Poligr. nr. 3—Bucureşti—R.P.R.

Lei 5

KAT

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

9

Institut. de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
ОБМЕН - СЕРЕ
УУМЕ - WYMIANA
TAUSCH - ...

1957

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 9 SEPTEMBRIE 1957

S U M A R

Pag.

G. Havaş: Din activitatea şi realizările Institutului de cercetări chimico-farmaceutice 563

I. V. Robu: Contribuţii la cunoaşterea mecanismului „Extracţiei diferenţiale succesive" 566

Marinela Man: Valorificarea pămînturilor rare la fabricarea nitrofosului din apatită de Kola şi acid azotic 571

I. C. Firoiu: Asupra mecanismului de cromare poroasă. B. Studiul tensiunilor interne 574

A. Dăscălescu: Cuptorul fără boltă pentru coacerea electrozilor de cărbune. Calculul şi construcţia lui 580

LABORATOR

Th. I. Pirtea şi *El. Antonescu*: O nouă metodă pentru dozarea gravimetrică a cobaltului în prezenţa nichelului şi în prezenţa altor elemente 591

E. Popper, N. Ariton, L. Proinov şi R. Crăciuneanu: O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea mercurului 594

Marieta Mihălcescu: Metodă rapidă pentru determinarea ionilor de calciu şi magneziu 597

O. Frehden şi *I. Conu*: Dozarea Cu^+ în prezenţa Cu^{2+}, H^+ şi NH_4^+ şi a diverselor substanţe organice nesaturate, pentru controlarea soluţiilor catalizatoare, la prepararea vinilacetilenei prin dimerizarea acetilenei 600

NOTE

N. Bărbulescu şi *W. Adlef*: Prepararea ortoformiatului de etil 605

* * * : Norme interne pentru industria chimică 607

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI: Realizări la uzinele „Petre Poni" 608

DOCUMENTARE 609

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 614

INDICI TEHNICO-ECONOMICI 617

RECENZII: Tematica institutelor chimice d n R.P.P. pe anul 1957; Probleme tehnico-economice actuale ale fabricării îngrăşămintelor azotoase lichide în R. Cehoslovacă; A. Streckeisen: Das Nephelinsyenit massiv von Ditro (Siebenburgen) I und II Teil 619

★

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, **ing. St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, **ing. Edith Beral**, **prof. dr. ing. E. Bratu** — laureat al Premiului de Stat, **conf. I. Drimuş** — laureat al Premiului de Stat, **prof. dr. C. Liteanu**, **acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu**, **prof. dr. I. V. Nicolescu**, **prof. dr. ing. Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. şi laureat al Premiului de Stat, **ing. Th. Sorin**, **prof. dr. ing. M. Zapan.**

СОДЕРЖАНИЕ

Г. Хаваш: Из деятельности и достижений научно-исследовательского химико-фармацевтического института 563

И. В. Робу: По вопросу механизма „последовательной дифференциальной экстракции" 566

Маринела Ман: Использование редких земель для производства нитрофоса из кольского апатита и азотной кислоты . . . 571

И. К. Фирою: О механизме пористого хромирования. Б — Исследование внутренних механизмов 574

А. Даскалеску: Бессводовая печь для спекания угольных электродов. Расчет и конструкция 580

ЛАБОРАТОРИЯ

Т. И. Пиртя и *Ел. Мунтяну:* Новый способ весового определения кобальта при наличии никеля и других элементов . . . 591

Е. Поппер, Н. Аритон, Л. Пройнов и *Р. Крэчуняну:* Новый скоростной гравиметрический метод определения ртути 594

М. Михалческу: Скоростной метод определения ионов калция и магния 597

О. Фреден и *И. Кону:* Определение Cu^+ при наличии Cu^{2+}, H^+ и NH_4^+ и различных ненасыщенных органических веществ для контроля катализирующих растворов при производстве винилацетилена димеризацией ацетилена 600

ЗАМЕТКИ 605

ДОКУМЕНТАЦИЯ 609

ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА и ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 614

РЕЦЕНЗИИ 619

INHALTSVERZEICHNIS

Gh. Havaș: Aus der Tätigkeit und den Ergebnissen des chemischpharmazeutischen Forschungsinstitutes 563

I. V. Robu: Beiträge zur Kenntniss des Mechanismus der „Stufenextraction" 566

Marinela Man: Die Verwertung seltenen Erdarten bei der Herstellung von „Nitrophos". Düngemittel (stickstoff-und phosphorhahdigem Genich) aus Kola-Apatit und Salpetersäure 571

I. C. Firoiu: Über den Mechanismus der porösen Verchromung B. Studium der inneren Spannungen 574

A. Dăscălescu: Ofen ohne Wölbung zum Brennen von Kohlen elektroden. Berechnnung und und Bauart. 580

LABORATORIUM

Th. I. Pirtea und *E. Antonescu*: Eine neue Methode zur Bestimmung von Kobalt in Gegenwart von Nickel und anderen Elementen 591

E. Popper, N. Ariton, L. Proinov und *R. Crăciuneanu:* Eine neue gravimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Quecksilber . . 594

M. Mihălcescu: Eine Schnellmethode zur Bestimung von Calcium und Magnesiumionen . . 597

O. Frehden und *I. Conu*: Bestimung von Cu^+ in Gegenwert von Cu^{2+}, H^+, NH_4^+ sowie von verschiedenen organischen ungesättigten Verbindungen für die Kontrolle der Katalysatoren-lösungen bei der Herstellung von Vinylacetylän durch Dimerisierung von Acetylän 600

NOTEN 605

DOKUMENTATION 609

WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT 614

REZENSIONEN 619

SOMMAIRE

Gh. Havaș: L'activité et les réalisations de l'Institut pour recherches chimiques et pharmaceutiques 563

I. V. Robu: Contributions au mécanisme de „l'extraction succesive" 566

Marinela Man: La mise en valeur des terres rares à la fabrication de l'engrais „Nitrophos" (mèlange contenant de l'azote et du phosphore) à partir de l'apatite de Kola et de l'acide azotique 571

I. C. Firoiu: Sur le mécanisme du chromage poreux B. Etudes des tensions intérieures . 574

A. Dăscălescu: Four sans vôute pour le grillage des éléctrodes de charbon. Calcul et construction 580

LABORATOIRE

Th. I. Pirtea et *R. Antonescu*: Une nouvelle méthode pour le dosage gravimètrique du cobalt en présence du nickel et d'autres éléments 591

E. Popper, N. Ariton, L. Proinov et *R. Crăciuneanu*: Une nouvelle méthode gravimètrique rapide pour le dosage du mercure 594

M. Mihălcescu: Méthode rapide pour le dosage des ions de calcium et magnésium 597

O. Frehden et *I. Conu*: Le dosage du Cu^+ en presence de Cu^{2+}, H^+, NHu_4^+, ainsi que de diverses substances organiques insaturées pour le contrôle des solutions de catalyseurs au cours de l'obtention du vinylacetylène par dimérisation de l'acétylène 600

NOTES 605

DOCUMENTATION 609

NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 614

RÉCENSIONS 619

SUMMARY

Gh. Havaș: From the activity and realizations of the Chemical-pharmaceutical Research Institute 563

I. V. Robu: Contributions to the mechanism of the „succesive extraction" 566

Marinela Man: The utilization of rare soils in producing the „Nitrophos" manure (mixture containing nitrogen and phosphorus) from Kola-apatite and azotic acid 571

I. C. Firoiu: On the mecahanism of porous chrome plating. B. Study of the internal stresses 574

A. Dăscălescu: A furnace without voult for the baking of coal electrodes. Calculation and construction 580

LABORATORY

Th. I. Pirtea and *E. Antonescu*: A new method for the gravimetric determination of cobalt in presence of nickel and other elements 591

E. Popper, N. Ariton, L. Proinov and *R. Crăciuneanu*: A new rapid method for the gravimetric determination of mercury 594

M. Mihălcescu: A rapid method for determinations of calcium and magnesium 597

O. Frehden and *I. Conu*: The determination of Cu^+ in presence of Cu^{2+}, H^+, NHu_4^+ and different organic unsaturated substances for the controle of catalytic solutions in the fabrication of vinylacetylene by dimerisation of acetylene 600

NOTES 605

DOCUMENTATION 609

BRIEF ECONOMIC AND INDUSTRIAL REPORTS FROM THE WORLD 614

REVIEWS 619

И. В. Робу: **По вопросу механизма «последовательной дифференциальной экстракции».**

В статье выводится общее дифференциальное уравнение процесса „последовательной экстракции„. Решение уравнения из экстрактора в экстрактор дает соотношение между концентрацией растворенного вещества и количеством растворителя для любого количества экстракторов.

Теоретические соображения указывают, что „последовательная экстракция" значительно снижает расход растворителя благодаря максимальному использованию его экстрагирующей способности.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 66.061

Е. Поппер, А. Аритон, Л. Пройнов и Р. Крэчуняну: **Новый скоростной гравиметрический метод определения ртути.**

Предлагается новый скоростной метод весового определения Hg^+ в различных соединениях спиртным раствором 2—меркапто—5—анилино—1—3—4 тиодиазола.

Благодаря большому молекулярному весу и нерастворимости меркаптида, метод дает точные результаты и является весьма чувствительным.

Метод может применяться также для контроля медикаментов.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 545.1 :546.49

И. К. Фирою: **О механизме пористого хромирования. Б — Исследдвание внутренних механизмов.**

Исследовано влияние наиболее важных факторов на внутренние напряжения, возникающие в хромовых электролитных отложениях в течение процесса хромирования.

Подвергаются исследованию: катодная плотность тока, температура хромировочной ванны и концентрация хромовой кислоты.

Полученные результаты соответствуют данным по пористости хромовых отложений.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 621.357 :546.76

М. Михалческу: **Скоростной метод определения ионов кальция и магния.**

Рассматривается определение ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с комплексом III в M/10 растворе, при наличии мурексида (для кальция) и эриохрома (для Ca+Mg) как индикаторов.

Метод обладает следующими преимуществами:

1) Определение сводится к простому титрованию для каждого элемента.

2) Продолжительность определения сокращается с 32 часов до 1 часа.

3) Возможно определение количеств порядка 0,0001 г.

4) Исключается ряд промежуточных операций, свойственных старым методам.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 545,1 :546.41+546.46

А. Даскалеску: **Беесводовая печь для спекания угольных электродов. Расчет и конструкция.**

Дается описание бессводовой печи, спроектированной и сооруженной автором, причем приводится ряд конструктивных данных.

Приводится эксплуатационная характеристика новой печи.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 621.355,1 :66.041

О. Фреден и Кону: **Определение Cu^+ при наличии Cu^{++}, H^+ и NH_4^+ и различных ненасыщенных органических веществ для контроля катализирующих растворов при производстве винилацетилена димеризацией ацетилена.**

Описывается новый скоростной метод определения соединений одновалентной меди в присутствии Cu^{++} и различных ненасыщенных органических веществ. Метод основан на оригинальном принципе и состоит в непосредственном титровании Cu^+ раствором соли трехвалентного железа в присутствии сульфосалициловой кислоты как индикатора. Метод дает удовлетворительные результаты при проверке катализатора применяемого для приготовления винилацетата при получе- хлоропрена.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.)
545.1 :546.56 :545—4 :678,771.35

Т. И. Пиртя и Ел. Антонеску: **Новый способ весового определения кобальта при наличии никеля и других элементов.**

Предлагается новый метод весового определения кобальта в виде комплексного соединения. $[Co(NH_3)_6]$ $[Co(NO_2)_6]$. Определяемый ион Co^{2+} переходит в комплексный анион $[Co(NO_3)]^{3-}$, который затем осаждается $]Co(NH_3)_6]Cl_3$. Кристаллический нерастворимый осадок немедленно фильтруют, промывают абсолютным спиртом и эфиром, затем высушивают в вакуум-эксикаторе. Фактор пересчета — 0,1188.

Предлагаемый метод позволяет также выделение и определение кобальта в присутствии Ni, Ca, Sr Ba, Mg, Mn, Zn, Cu, Pb, Hg и Cd.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 5451 :546.73

Н. Барбулеску, В. Адлеф: **приготовление этилового ортоформиата.**

Усовершенствован метод получения этилового ортоформиата посредством конструирования установки непрерывного действия, на которой выход был доведен до 61%.

Сравнительно с другими методами на установке можно синтетизировать значительные количества продукта в течение сокращенного наполовину времени.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 547.291—26 :661,73

I. V. Robu: **Contributions au méeanisme de „l'extraction succésssive"**

On présente l'équation différentielle génerale pour „l'éxtraction successive". La solution de l'équation fournit une relation entre la concentration du solvent et la quantité de substance dissolue pour un nombre quelconque d'appareils d'extraction. Les considérations théoretiques montrent que le nécéssaire de solvent dans le cas de „l'extraction successive" peut être considerablement diminué par l'utilisation maximale de la capacité de dissolution de celui-ci.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 66.061

E. Popper, N. Ariton, L. Proinov et R. Crăciuneanu: **Une nouvelle méthode gravimetrique rapide pour le dosage du mercure**

Les auteurs présentent une nouvelle méthode gravimétrique rapide pour le dosage du Hg^{2+} dans divers substances avec une solution alccoolique de 2-mercapto-5-anilin-1, 3, 4-thiodiazole. La méthode est précise et sensible parce que la mércaptide est très insoluble et posède un poids moléculaire elevé. Cette méthode peut être utilisée dans le contrôle des médicaments.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 545,1 :546,49

I. C. Firoiu: **Sur le méeanisme du chromage poreux. B. Etude destensions interieures**

On étudie l'influence des principaux facteurs (densité cathodique de courant, température du bain de chromage, concentration de l'acide chromique) sur les tensions interieures, qui apparaissent au cours du procès de chromage. Les résultats correspondent à ceux de la porosité des revètements de chrome.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 621.357 :546.76

M. Mihălcescu: **Methode rapide pour le dosage des ions de calcium et magnésium**

L'article présente la méthode de dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} avec compléxone III en solution m/10, en présence de murexide (pour Ca^{2+}) et d'érichrome (pour $Ca^{2+} + Mg^{2+}$) comme indicateurs. La méthode posède les avantages suivants :

1) Le dosage est reduit à une simple titration pour chaque élément.

2) La durée de l'analyse diminue de 32 heures à 1 heure.

3) On peut déterminer des quantités d'élément de 0,0001 g.

4) Il est possible d'éliminer une serie d'opérations intermédiaires, efectuées au cours des méthodes classiques.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 545.1 :546.41+546.46

A. Dăscălescu: **Four sans voûte pour le grillage des électrodes de charbon. Calcul et construction**

L'article contient une déscription du four sans voûte, projeté et construit par l'auteur, ainsi qu'une série de détails de construction. L'auteur donne aussi les charactéristiques d'éxploitation du four.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 621.355.1 :66.041

O. Frehden et I. Conu: **Le dosage du Cu^+ en présence de Cu^{2+}, H^+, NH_4^+, ainsi que de diverses substances insaturées pour le contrôle des solutions de catalyseurs en cours de l'obtention du vinylacetylène par dimérisation de l'acetylène**

Dans l'article on donne la déscription d'une nouvelle methode rapide pour le dosage des sels du Cu^+ en présence du Cu^+ et de diverses substances organiques insaturées. Le principe de dosage est original et consiste dans la titration directe du Cu^+ avec une solution de sel ferrique en présence de l'acide sulfosalicylique comme indicateur. Cette méthode est employée avec des bons résultats pour le contrôle du catalyseur dans le procédé de préparation du vinylacetyléne pour l'obtention du chloroprène.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.)
545.1 :546.56 :545—4 :678.771.35

Th. I. Pirtea et El. Antonescu **Une nouvelle méthode pour le dosage gravimétrique du cobalt en présence du nickel et d'autres éléments**

On propose une nouvelle méthode gravimétrique pour le dosage du cobalt sous forme de $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$. L'ion à doser Co^{+2} est transformé en l'anion complexe $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, étant ensuite precipité avec $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Le précipité cristallin, insoluble, est immédiatement filtré, lavé à l'alcool et à l'éther absolu, ensuite séché dans un exiceateur à vide. Le facteur de transformation est 0,1188.

Cette méthode permet aussi la séparation et le dosage du cobalt en présence du Ni^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, et Cd^{2+}.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 5451 :546.73

M. Bărbulescu et W. Adlef: **La préparation du o-ethyleformiate**

On présente une méthode perfectionée, ainsi qu'une installation continue pour l'obtention d'o-ethyleformiate avec un rendement de 61%. L'installation pérmet de synthetiser des quantités apréciables de ce produit. En même temps, il est possible de reduire à moitié la durée de l'opération.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 547.291—26 :661.73

I. V. Robu: **Beiträge zur Kenntniss des Mechanismus der „Stufenextraktion"**

Die allgemeine Differentialgleichung der „Stufenextraktion" wird aufgestellt. Die Lösung der Differential gleichung liefert die Korrelation zwischen der Konzentration des Lösungsmittels und der Menge des gelösten Stoffes für beliebige Anzahl von Extraktions-apparaten. Die theoretischen Betrachtungen zeigen dass durch die maximale Ausbeutung des Extraktionsvermögens des Lösungsmittels, sein Verbruauch im Falle der „Stufenextraktion" bedeutend veringert werden kann.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 66.061

E. Popper, N. Ariton, L. Proinov und R. Crăciuneanu: **Eine neue Methode zur gravimetrische Schnellmethode zur Bestimung von Queksilber**

Im Artikel wird eine neue gravimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Hg^{2+} in verschiedenen Verbindungen mit einer alkoholischen Lösung von 2-mercapto-5-aniiin-1,3,4-thiodiazol. Die Bestimmung ist genau und empfindlich, da das Merkaptid grosses Molekulargewicht besitzt undbedeutend d h. lösl'ch ist. Die vorgeschlagene Methode kann zur Kontrolle der Arzneimittel angewendet werden.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 545.1 :546.49

I. C. Firoiu: **Uber den Mechanismus der porösen Verchromung. B. Das Studium der inneren Spannungen**

Es wurde der Einfluss der wichtigsten Faktoren auf die inneren Spannungen, die in den elektrolytischen Chromüberzügen während des Verchromungprozesses vorkommen, studiert. Diese Faktoren sind: katodische Stromdichte, Temperatur des Verchromungsbodes und Konzentration der Chromsäure Die Ergebnisse entsprechen denjenigen über die Porosität der Chromüberzüge.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 621.357 :546,76

M. Mihăilescu: **Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Calcium und Magnesiumsalzen**

Der Verfasser beschreibt eine Bestimmungsmethode für Ca^{2+} und Mg^{2+} mit Komplexan III in Lösungen m/10 in Gegenwert von Muroxid (für Calcium) und Eriochrom (für Calcium + Magnesium) ales Indikatoren. Die Methode hat folgende Vorteile:

1) Die Bestimmung des Elementes erfolgt durch eine einfache Titrierung.

2) Die Dauer der Bestimmung vermindert sich von 32 Stunden auf 1 Stunde.

3) Es können Mengen von 0,0001 g Element bestimmt werden.

4) Es entfallen mehrere Zwischenoperationen, die den klassischen Methoden eigen sind.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 545.1 :546.41+546.46

A. Dăscălescu: **Ofen ohne Wölbung zum Brennen von Kohlenelektroden Berechnung und Bauart**

Es wird ein Ofen ohne Wölbung beschrieben, der vom Verfasser projektiert und gebaut wurde, sowohl als auch eine Reihe von Konstruktionsdetails angegeben. Der Verfasser führt auch die Betriebscharakteristiken des neuen Ofens an.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 621.355.1 :66.041

O. Frehden und I. Conu: **Bestimmung von Cu^+ in gegenwert von Cu^{2+}, H, NH_4^+ sowie von verschiedenen organischen ungesättigten Verbindungen für die Kontrolle der Katalysatorenlösungen bei der Herstellung von Vinylacetylan durch Dimerisation von Acetylän**

Die Verfasser beschreiben eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des einwertigen Kupferions in Gegenwert von Cu^+ und verschiedener organischen ungessättigter Verbindungen. Das Prinzip der Methode ist originell. Cu^+ wird durch direkte Titrierung mit Ferrisalzlösung in Gegenwert von Sulfosalicylsaure als Indikator bestimt. Die Methode wird mit guten Ergebnissen zur Kontrolle des Katalysators bei der Herstellung von Vinylacetylen für die Erzeugung von Chloropren angewendet.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.)
545.1 :546.56 :545—4 :678.771.35

Th. I. Pirtea und El. Antonescu: **Eine neue Methode zur gravimetrischen Bestimmung von Kobalt in Gegenwart von Nickel und anderen Elementen**

Es wird eineneue Methode zur Methode zur Bestimmung des Kobalts als komplexe Verbindung $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_2]$ vorgeschlagen. Die zu bestimmenden Co^{2+} Ionen werden in das komplexe Anion $[Co(NO_2)_2]^{3-}$ umgewandelt und dann mit $[Co(NH_3)_2]Cl_3$ gefällt. Der kristalline, unlösliche Niederschlag wird sofort filtriert, mit absolutem Alkohol und Äth gewaschen und dann im Vakuumexsikator getrocknet. Der Umwandlungsfaktor ist 0,1188.

Die Methode ermöglicht ebenfalls die Trennungund Bestimmung des Kobalts in Gegenwart von Ni^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pb, Hg^{2+} und Cd^{2+}.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 5451 :546.73

M. Bărbulescu und W. Adlef: **Herstellung von o-Aethylformiat**

Es wird eine verbesserte Methode kontinuierliche Anlage zur Herstellung von o-Aethylformiat beschrieben mit der eine Ausbeute von 61% erzielt wurde. Die Analge ermöglicht die syntetische Herstellung von bedeutenden Mengen dieses Produkts, wobei die Dauer der Operation über den anderen Methoden um 50% verrigert ist.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 547.291—26 :662.73

I. V. Robu: **Contributions to the mechanism of the ,,succesive extraction''**

The author presents the general differential equation for the ,,successive extraction''. The solution of this equation gives a relation between the concentration of the solvent and the quantity of disolved substance for any number of extraction units. The theoretical considerations show that the consumption of solvent in case of ,,successive extraction'' can be considerably reduced owing to the highest utilisation of the solvent's solubilisation capacity.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 66.061

E. Popper, N. Ariton, L. Proinov and R. Crăciuneanu: **A new rapid method for the gravimetrie determination of mercury**

Authors expose a new method for the gravimetric determination of Hg^{2+} in different salts with an alcoolic solution of 2-mercapto-5-anyline-1, 3, 4-thyodiazol. The method is exact and sensible owing to the great insolubility and molecular weight of the mercaptide. It can be applied at the controle of drugs.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 545.1 :546.49

I. C. Firoiu: **On the mecanisme of porous chrome plating. B. Study of the internal stresses**

The influence of the principal factors (catodic current density, temperature of the chrome plating bath, concentration of the chromic acid) an internal stresses which appear in the crome coatings, are studied. The results correspond to those on the porosity of chrome coatings.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 621.357 :546.76

M. Mihălcescu: **A rapid method for the determination of calcium and magnesium**

The method consists in determination of Ca^{2+} and Mg^{2+} with complexan III in m/10 solution, in presence of murexid (for Ca^{2+}) and eriochrom (for. $Ca^{2+} + Mg^{2+}$) as indicators. The method has following advantages:

1) The determination is reduced to a simple titration of each element.

2) The duration of the analysis diminishes from 32 hours to 1 hour.

3) Quantities of 0,001 g of element can be determined.

4) Same intermediate operations of the classical methods are eliminated.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 545.1 :546.41+546.46

A. Dăscălescu: **A furnace without voult for the baking of coal electrodes. Calculation and construction**

A description of the furnace without voult, projected and constructed by the author and same construction details are given.

The author presents also the operating characteristics of the new furnace.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 621.355.1 :66.041

O. Frehden and I. Conu: **The determination of Cu^{+} in presence of Cu^{2+}, H^{+}, NuH_4^{+} and different organic unsaturated substanees forthe controle of catalytic solutions in the fabrication of vinylacetylene by dimerisation of acetylene**

The authors describe a new rapid method for the determination of cuprous salts in presence of Cu^{2} and various organic unsaturated substances. The principle of the method is an original one and consists in direct tiratron of Cu^{+} with the solution of a ferric salt in presence of sulfosalicylic acid as indicator. The method gives good results in the controle of the catalyst at the preparation of vinylacetylene for the manufacture of chloroprene.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.)
545.2 :546.56 :545—4 :678 :771.35

Th. I. Pirtea and El. Antonescu: **A new method for the gravimetrie determination of cobalt in presence of nickel and other elements**

The new method presented allows the gravimetric determination of cobalt as $[Co(NH_3)_6]$ $[Co(NO_2)_6]$. The ion to be determined Co^{2+} is transformed into the complex anion $[Co(NO)_6]^{3-}$ and then precipitated with $[Co(NH_3)_6]$ Cl_3. The insoluble, crystalline precipitate is immediately filtered, wasched with absolute alcohol and ether and then dried in a vacuum exsiccator. The transformation factor is 0,1188.

This method allows also the determination of cobalt in presence of Ni^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2}, $+Ba^{2}$, $+Mg^{2+}$, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, and Cd^{2+}.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 5451 :546.73

M. Bărbulescu and W. Adlef: **Manufacture of o-ethylformiate**

Authors are presenting an improved method and a continous plant for the manufacture of o-ethylformiate with a yield of 61 %. The plant allows the synthesis of large quantities of the product The duration of the operation is reduced with 50 %, compared to the other existent methods.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 9 (sept.) 547.291—26 :661.73

SAVANTUL AMERICAN PAULING
CERE ÎNCETAREA EXPERIENȚELOR CU BOMBE ATOMICE

207 *MEMBRI din cadrul A.C.S. (Asociația oamenilor de știință din domeniul chimiei) au semnat un apel adresat guvernelor și popoarelor lumii cerînd încetarea experiențelor cu arme nucleare.*

Apelul a fost rezultatul unei scrisori pe care Linus Pauling, *Laureat al premiului Nobel, de la Institutul Caltech, a adresat-o studenților și corpului profesoral de la Universitatea Washington din St. Louis la 15 Mai a.c.*

Apelul menționează:

„Noi, oamenii de știință americani, semnatarii acestui apel, rugăm să se încheie o convenție internațională pentru încetarea experiențelor cu bombe nucleare.

Fiecare experiență cu o bombă nucleară răspîndește o cantitate suplimentară de elemente radioactive deasupra oricărei părți ale lumii. Fiecare cantitate în plus de radiație dăunează sănătății oamenilor și atacă plasma germinativă umană cea ce va duce în viitor la creșterea numărului de copii cu deformații patologice.

Atîta timp cît de aceste arme dispun numai trei puteri este ușor de realizat o convenție în privința exercitării controlului respectiv. Dacă experiențele vor continua iar aceste arme vor intra în mîinile altor guverne, atunci va crește într-o măsură importantă pericolul isbucnirii unui cataclism nuclear dintr-o acțiune nechibzuită a unui conducător iresponsabil.

O convenție internațională pentru interzicerea experiențelor cu bombe nucleare ar constitui actualmente o primă treaptă spre o dezarmare ulterioară mai generală și ar duce în cele din urmă la interzicerea totală a armelor nucleare, înlăturînd posibilitatea unui război nuclear care ar fi o catastrofă pentru omenire.

Avem împreună cu toți prietenii noștri o mare neliniște în privința bunei dezvoltări a existenței umane.

Ca oameni de știință cunoaștem pericolele ce există și avem datoria de a aduce la cunoștință aceste pericole. Cerem să se întreprindă o acțiune imediată în vederea realizării unei convenții internaționale pentru încetarea experiențelor cu arme nucleare".

Semnatarii inițiali care au colaborat la redactarea apelului au fost Barry Commoner, Edward U. Condon, Charles D. Coryell, Leslie C. Dunn, Viktor Hamburger, Michael Heidelberger, I. H. Harskowitz, Herbert Jehle, Martin Kamen, Edwin C. Kemble, I. M. Kolthoff, Chauncey Leake, S. E. Luria, Max Mason, Carl V. Moore, Philip Morrison, H. J. Muller, Severo Ochoa, C. C. Price, Arthur Roberts, M. L. Sands, Verner Schomaker, Laurence H, Sands, Oswald Veble, M. B. Visscher și W. H. Zachariasen.

Oameni de știință din Republica Populară Romînă! Munciți pentru înflorirea continuă a științei și culturii patriei noastre! Puneți întreaga voastră capacitate creatoare în slujba construcției socialiste!

(Din Chemările C. C. al P.M.R. cu prilejul zilei de 23 August 1957).

Országos Mű... Könyvtár TULAJDON

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII NR. 9 SEPTEMBRIE 1957

DIN ACTIVITATEA ŞI REALIZĂRILE INSTITUTULUI DE CERCETĂRI CHIMICO-FARMACEUTICE

Chim. GH. HAVAŞ
Directorul ICCF-ului

INDUSTRIA de medicamente în ţara noastră este o industrie tînără, creaţie a regimului de democraţie populară, în timp ce în alte ţări vecine ea cunoaşte o vechime de cîteva decenii; astfel în R. P. Ungară industria de medicamente există de peste 50 ani, iar în Republica Cehoslovacă şi Germania de peste 70 ani. Înainte de naţionalizare, în ţara noastră au existat cîteva laboratoare mai mari şi peste 100 de laboratoare mici, cu 3—4 salariaţi —, care se ocupau aproape exclusiv cu condiţionarea substanţelor medicamentoase importate sau cu simpla lor reambalare. producţia indigenă de substanţe fiind practic inexistentă, deşi exista o largă bază de materii prime. Prin comasarea şi dezvoltarea acestor laboratoare, precum şi dotarea lor cu utilajele necesare, s-au creiat fabricile de medicamente de astăzi.

Numai în perioada primului plan cincinal, valoarea producţiei globale în industria de medicamente a crescut de 4,2 ori, iar producţia de substanţe medicamentoase de 5,3 ori. Astăzi se fabrică în ţară: aspirina, salicilaţi de sodiu şi metil, salicilamida, fenacetina, P.A.S., nipagina, antigermin, cloramina, sulfamida albă, zaharina, hexafosfat, gluconat de calciu, acid glutamic, produse de contrast, vitamine, săruri de bismut şi mercur, adrenalina, insulina, foliculina, extract de ficat cu conţinut titrat în vitamină B_{12}, atropină, filixonă, etc., asigurîndu-se în afară de necesarul intern din medicamentele uzuale şi posibilităţi de export, substanţele medicamentoase fabricate în ţara noastră fiind cunoscute astăzi şi în alte 14 ţări.

În rapida dezvoltare a industriei de medicamente un rol important l-a avut sprijinul continuu pe care Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice l-a acordat.

Ca institut departamental, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice a avut şi are ca sarcină principală cercetarea aplicată cu scopul de a rezolva probleme decurgînd din nevoile sănătăţii publice şi avînd o finalitate economică de la început bine precizată.

Sectorul de medicamente are un specific care-l deosebeşte de restul industriei chimice şi anume:

1) Datorită marii varietăţi a bazei de materii prime, munca de cercetare în domeniul medicamentelor este foarte complexă. Se pleacă în paralel de la materii prime de origină vegetală (cunoscute din cele mai vechi timpuri), sau de origină animală (pentru preparate organoterapice), de la produse de sinteză anorganică şi organică sau de biosinteză (antibiotice, etc.), competiţia între medicamentele naturale şi cele de sinteză sau semisinteză rămînînd încă deschisă fără ca cineva să poată afirma astăzi că chimioterapicele (sulfamidele, antituberculoasele de sinteză, etc.) sau Clordelazina (nume depus Largactil), ar fi mai importante decît Penicilina, Streptomicina sau Serpasilul şi să poată face vreun pronostic pentru viitor. De obicei se porneşte de la substanţe naturale cu acţiune terapeutică verificată dealungul anilor (modelul) şi în momentul cînd cerinţele depăşesc posibilitatea de prelucrare a acestei materii prime naturale, se încearcă obţinerea produsului pe cale de sinteză (reproducerea modelului). Compuşi cu structură asemănătoare obţinuţi în timpul şi după reproducerea „modelului" sînt experimentaţi din punct de vedere terapeutic, iar cel care are cea mai mare eficacitate devine un medicament nou, de foarte multe ori mult mai ieftin, mai activ şi mai puţin toxic decît însuşi „modelul" din natură de la care s-a pornit.

Un singur exemplu este evident: în dorinţa de a sintetiza oestradiolul — unul din principiile active oestrogenice — în timpul reproducerii lui s-a constatat că stilboestrolul, un produs cu structură sterică similară cu un proces de obţinere mult simplificat, are o activitate mai mare decît oestradiolul natural, acesta din urmă fiind înlocuit în ultimul timp cu stilboestrolul în insuficienţele ovariene.

Acest lucru duce la concluzia destul de categorică că eprubeta — mai repede sau mai tîrziu — reuşeşte să reproducă natura la un preţ de cost mai redus (de ex.: cloromicetina, hormoni sexuali şi corticali, vitaminele, etc.).

Pe zi ce trece se stabilesc corelaţii mai strînse între configuraţia sterică sau anumite grupări de atomi pe de o parte şi acţiunea terapeutică specifică şi toxicitatea pe de altă parte, pe baza cărora se sintetizează noi medicamente.

2) Numărul de substanţe medicamentoase care circulă pe piaţa mondială depăşeşte cifra de 4 000, dar dintre acestea numai 15—20% sînt mai vechi de 20 ani şi pot fi considerate medicamente „consacrate" (aspirina, fenacetina, cofeina, morfina, atropina, etc.), iar numărul de substanţe medicamentoase care apar anual este de circa 80, număr care practic coincide cu cel al medicamentelor mai vechi care dispar fie datorită neconfirmării în timp a valorii lor terapeutice, fie înlocuirii lor cu altele mai bune în tratamentul maladiei respective.

Din substanţele rezultate în cursul unei cercetări fundamentale, numai un număr foarte redus îndeplineşte toate condiţiile pentru a putea fi acceptat ca medicament; astfel din peste 6 000 de sulfamide sintetizate, numai 10 sînt folosite în terapeutică, iar în ceea ce priveşte numărul de micro-organisme producătoare de antibiotice, din cele peste 17 000 încercate, numai cîteva zeci au putut fi utilizate. Afirmaţia făcută de directorul secţiei de cercetări al unui mare concern de medicamente că dacă din cele peste 1 000 de substanţe sintetizate în cursul unui an şi presupuse că ar avea acţiune terapeutică, una singură se dovedeşte eficace, activitatea de cercetare din anul respectiv este considerată ca economică, reflectă foarte elocvent specificul cercetării în industria de medicamente.

Din cele de mai sus rezultă următoarele concluzii:

a. — Datorită faptului că „viaţa medie" a unui medicament este relativ foarte scurtă —în medie 8 ani, terapeutica fiind în continuu progres, — este necesară o activitate de cercetare

continuă şi foarte susţinută pentru a putea menţine medicaţia la nivelul cerut de condiţiile de sănătate ale oamenilor într-un stat socialist.

b. — Datorită aceluiaşi fenomen — viaţa scurtă a medicamentelor, durata cercetării şi timpul necesar pentru industrializare — sînt factori de cea mai mare importanţă, în special în ceea ce priveşte reproducerile. Următoarele exemple sînt edificatoare: tebezona (TB_1, Conteben), medicament cu acţiune antituberculoasă, în scurt timp după punerea în producţie a fost înlocuit de Hidrazida acidului izonicotinic (Rimifon), iar Histanul — medicament cu acţiune antihistaminică — nici nu a mai intrat în producţie pe considerentul că pînă la teminarea cercetării au apărut medicamente mai bune (Fenergan, etc.).

c. — Cheltuielile de cercetare în domeniul medicamentului necesită fonduri relativ mari datorită atît necesităţii de a cerceta simultan şi comparativ foarte multe produse similare, cît şi datorită faptului că metodologia de cercetare a medicamentelor este foarte laborioasă şi antrenează oameni mulţi de specialităţi diferite.

La nivel internaţional, în timp ce fondurile alocate pentru cercetare în industria chimică reprezintă în medie 3% din valoarea producţiei, în sectorul de medicamente reprezintă 4—6%, ajungînd chiar pînă la 9%; acest lucru este însă justificat de faptul că dintre toate ramurile industriei chimice, în industria de medicamente productivitatea muncii are indicii cei mai mari.

3) Volumul producţiei pe sortiment, este mult inferior volumului din alte ramuri ale industriei chimice. În ţara noastră consumul anual de substanţe medicamentoase variază de la cîteva sute de grame (lobelina, adrenalina, etc.) pînă la cîteva zeci de tone (aspirina, P.A.S., fenacetina, etc.), producţia substanţelor medicamentoase uzuale variind între 100 şi 1 000 kg/an.

4) Calitatea este factorul care hotăreşte dacă o substanţă poate sau nu fi acceptată ca medicament. Noţiunea de medicament nu este şi nu trebuie confundată cu noţiunea de substanţă chimic pură. În timp ce la multe substanţe medicamentoase un grad de puritate de nivelul subtanţelor „pro-analysi" este suficientă, la multe altele noţiunea de puritate chimică nu poate fi aplicată, — cazul medicamentelor de origină animală şi vegetală, — sau nu este concludentă (impurităţi decelabile numai biologic), aşa încît cuvîntul hotărîtor îl spune numai controlul biologic şi farmacodinamic — determinarea pe animale (şoareci albi, şobolani, cobai, iepuri, pisici, cîini) crescute în condiţii speciale (animale „reactivi"), a toxicităţii, toleranţei, activităţii specifice, activităţii secundare (dorite sau nedorite), a acţiunii asupra diverselor organe, ţesuturi şi în ultima vreme şi a acţiunii mutagene a substanţei respective.

5) Condiţionarea substanţei medicamentoase controlată fizico-chimic, biologic şi farmacodinamic, în forme farmaceutice (fiole, tablete, unguente, capsule, etc.) pune multiple probleme delicate diferite de la amestec la amestec şi de la o formă galenică la alta: *p*H, izotonicitate, sterilitate, compatibilitate, resorbţie, dezagregare, tehnologie de condiţionare, etc. şi în special de stabilitate în timp, probleme care sînt rezolvate de un sector specific cercetării în domeniul medicamentului — sectorul galenic.

Medicamentul astfel pregătit — după un nou control fizico-chimic, biologic şi farmacodinamic, pentru a vedea dacă nu şi-a schimbat proprietăţile prin operaţia de condiţionare se trimite la controlul hotărîtor — controlul clinic. În cazul obţinerii de rezultate pozitive, medicamentul este avizat de Sfatul Medical Ştiinţific din Ministerul Sănătăţii şi Prevederilor Sociale şi poate intra în fabricaţie.

Această metodologie de cercetare, deşi extrem de laborioasă, este singura cale de a introduce medicamente noi cu eficacitate garantată şi cu efecte secundare minime.

* * *

Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice de la reorganizarea lui în anii 1949—1950 şi în special după trecerea lui în cadrul Ministerului Ind. Chimice, şi-a reorganizat activitatea ţinînd seama de specificul mai sus arătat.

În prima etapă, Institutul şi-a axat activitatea pe sprijinirea industriei de medicamente în crearea bazei sale tehnologice. În acest sens a fost necesară revizuirea cu concursul unei comisii de specialişti ai Ministerului Sănătăţii, a tuturor specialităţilor care se produceau în R.P.R. în momentul naţionalizării, reducîndu-le de la numărul mult exagerat şi în bună parte inutil de 4 000 la circa 250 produse verificate şi utile; astfel din peste 80 de mărci de siropuri de tuse (din care 17 aveau aceiaşi compoziţie, diferînd numai ca ambalaj şi denumire), numărul lor a fost redus la 7 tipuri diferite care satisfac exigenţele cele mai variate ale medicilor.

În aceiaşi perioadă, Institutul a revizuit procesele tehnologice preluate sau elaborate de industrie, reţinînd pentru studii pe cele care prezentau deficienţe; prin studiile făcute, s-au pus la punct procesele tehnologice pentru atropină aspirină, P.A.S., cloramina T, zaharină, fenacetină, peste cincizeci de produse condiţionate, etc.

A verificat, complectat şi unificat (producător — consumator) metodele de analiză şi normele de control la peste 200 produse.

A sprijinit industria de medicamente în organizarea laboratoarelor de control şi a serviciilor şi reţelelor de control tehnic al calităţii.

Concomitent cu această acţiune de asistenţă tehnică, a început şi o intensă activitate de cercetare avînd ca scop valorificarea bazei de materii prime indigene, reducerea sau eliminarea importului şi lărgirea şi modernizarea sortimentului.

În acest domeniu, Institutul şi-a axat activitatea pe reproducerea de substanţe medicamentoase cu acţiune terapeutică cunoscută şi utilă şi numai în mică măsură pe cercetare fundamentală, care are ca scop găsirea de noi substanţe medicamentoase.

Trebuie să arătăm că munca de cercetare pentru „reproducerea" medicamentelor cunoscute, mai ales a celor noi, nu se reduce la simpla aplicare a unor metode sau procese tehnologice publicate şi nu trebuie subapreciată. Spre deosebire de alte ramuri ale industriei chimice, datele din literatură, pe cît sînt de detaliate în ceea ce priveşte utilitatea terapeutică şi lucrările clinice, pe atît sînt de sumare în ceea ce priveşte modul de preparare, respectiv de sinteză..

Un singur exemplu va ilustra acest lucru: fenolftaleina este un purgativ vechi, prea bine cunoscut, care se obţine prin condensarea fenolului cu anhidrida ftalică, în prezenţa unui agent de condensare (clorură de zinc anhidră, acid sulfuric, etc.). Randamentele şi în special puritatea nu sînt însă satisfăcătoare.

Un colectiv din cadrul Institutului, studiind mecanismul de reacţie a condensării cu acid sulfuric concentrat ca agent de condensare, a ajuns la o concluzie nouă şi anume că agentul real de condensare nu este acidul sulfuric, ci acidul fenolsulfonic, rezultat din interacţiunea fenolului cu acidul sulfuric. Randamentul este limitat de o parte de apa rezultată din această interacţiune, de altă parte de faptul că o parte din fenol este scos din reacţie sub formă de acid fenolsulfonic şi îndeplineşte numai rol de deshidratant. Pe baza acestor constatări s-a propus întrebuinţarea acidului clorosulfonic ca agent de deshidratare, ajungîndu-se la o metodă originală, care ne permite producerea economică a fenolftaleinei.

În acest sens putem afirma că majoritatea reproducerilor prezintă aspecte de originalitate, multe din ele formînd obiectul unor brevete romîneşti.

În etapa a II-a, după trecerea Institutului în cadrul Ministerului Industriei Chimice şi în special după analiza activităţii din perioada primului plan cincinal — s-a pus accentul pe o cît mai justă alegere a tematicii de cercetare în aşa fel încît să asigure condiţiile cele mai bune pentru asimilare în producţie.

Dat fiind numărul impunător de noi medicamente care apar anual, metodologia de selecţionare a problemelor ce se includ în tematica de cercetare prevede două faze.

În prima fază pe baza unui studiu terapeutic, întocmit pe grupe de acţiuni farmacoterapeutice se stabilesc de către comisii de medici specialişti — sub egida Sfatului Medical Ştiinţific — medicamentele cele mai eficiente din grupa respectivă, precum şi un necesar anual orientativ. În a doua fază, pe baza datelor de mai sus, se întocmeşte studiul tehnico-economic pentru fiecare medicament în parte. În general se poate spune că în preţul de cost al medicamentelor ponderea cea mai mare o ocupă costul materiilor prime. Datorită tonajelor relativ foarte mici în care se folosesc medicamentele

în comparaţie cu alte produse chimice, este economic ca un produs să fie fabricat în şarje cît mai puţine şi cît mai mari şi pentru ca utilajele să aibă un grad raţional de utilizare, în afara produselor ce se fabrică în cantităţi de ordinul zecilor de tone pe an şi pentru care există linii de fabricaţie distincte, industria de medicamente trebuie să folosească instalaţii universale diferenţiate pe procese şi operaţii fundamentale, sistem de altfel introdus deja în mare măsură chiar şi în instalaţiile pilot metalice şi de sticlă, de care dispune Institutul. În aceste condiţiuni, costurile de fabricaţie nu vor greva decît în mică măsură costul medicamentelor şi aceasta numai între valori bine limitate condiţionate de numărul şi complexitatea fazelor de fabricaţie, precum şi de mărimea şarjelor.

*

Pentru a concretiza cele de mai sus, vom prezenta cele mai importante realizări ale Institutului din aceste perioade, după cum urmează:

1) Pe linia valorificării plantelor medicinale s-a pus la punct:

— extracţia digitozidului (total de glucosizi întrebuinţaţi în insuficienţă cardiacă) din frunzele de *Digitalis purpurea*;

— lanacrisina (totalul glucosizilor A + B + C) din frunzele de *Digitalis lanata*;

— hipoveralul (total de principii activi cu acţiune hipotensivă) din *Veratrum album*:

— atropina din rădăcină de *Belladonna*;

— rutina (vitamina P) din hrişcă;

— alcaloizii din capete de mac (morfină, codeină, etc.)

— total de alcaloizi; ergotoxina din *Secale cornutum*;

— vitamina E şi F. din germeni de grîu;

— acidul glutamic din gluten, etc.

2) Pe linia valorificării subproduselor animale s-au pus la punct:

— obţinerea foliculinei din urina de iapă gestantă;

— insulina din pancreas;

— hormonul adrenocorticotrop (A.C.T.H.), tireotrop şi lactotrop din hipofiză;

— acidul adenosintrifosforic (A.T.P.) din carne de cal;

— histidina din sînge, etc.

3) În domeniul medicamentelor de sinteză s-a depus o activitate susţinută, mergîndu-se pe linia acoperirii sistematice a principalelor grupe:

a. — Din grupa medicamentelor antituberculoase s-a pus la punct sinteza P.A.S.-ului, hidrazidei acidului izonicotinic şi a tebezonei (4-acetilamino-benzaldehid-tiosemicarbazona);

b. — din grupa anticoagulanţilor: trombarina (pelentan) ester etilic al acidului bis-4-oxicumarinil-3-acetic;

c. — din grupa antireumaticelor: salicilamida, novalgina, butalgina (butazolidina,1,2-difenil-4-butilpirazolidin-3,5-dion);

d. — din grupa antisepticelor: cloramina T. şi B., mercaspect (fenilmercurimetaborat);

e. — din grupa hormonilor: testosteron, progesteron, stilboestrol;

f. — din grupa laxativelor: fenolftaleina şi isacen;

g. — din grupa produselor de contrast: sulfat de bariu, urombral (iodometansulfonat de sodiu), iodoren (urocon, acid 3-acetilamino-2,4,6-triiodbenzoic), colegrafin (biligrafin, acid *N*-*N'*-adipil bis 2,4,6-triiod-3-aminobenzoic), coletrast (biliselectan, acid alfa-fenil-beta (4-oxi-3,5-diiodfenil)-6-propionic);

h. — pentru combaterea saturnismului: acid etilendiamino-tetra-acetic;

i. — din grupa anestezicelor: xilocaina şi A.L.U. (*N*-metil-3-benzoil-4-hidroxi-4-fenil-piperidină);

j. — din grupa vitaminelor: B_1, B complex, C, K_3, mesoinositol;

k. — din grupa diureticelor: diuramid (Diamox, 2-acetilamino-1,3,4-tiodiazol 1-sulfonamid);

l. — pentru tratamentul diabetului: diabetamid (rastinon, *N* (4-metilbenzen-sulfonil) *N'* butiluree);

m. — din grupa tranchilizanţilor: nervatil (benzilat de dietilamino-etanol, Clorh drat);

n. — din grupa antihistaminelor: alergan (fenergan);

o. — din grupa neuroplegicelor: clordelazin (largactil);

p. — din grupa antibioticelor: dicilina, procilina, penicilina

4) Din peniciline cu acţiune prelungită şi cloromicetina, precum şi o serie de medicamente specifice pentru uz veterinar.

În domeniul controlului calităţii medicamentelor s-a pus accentul pe continua îmbunătăţire şi modernizare a metodelor de analiză. S-au introdus metode complexometrice, polarografice, colorimetrice, fotometrice, spectrofotometrice în ultraviolet, cromatografice (pe hîrtie), titrări în mediu neapos, etc.

În domeniul îmbunătăţirii calităţii în afara îmbunătăţirii medicamentelor care prezentau deficienţe — s-a introdus controlul preventiv al stabilităţii medicamentelor în timp prin aplicarea unor metode de „îmbătrînire" artificială. Procesele tehnologice sînt însoţite în mod obligatoriu de buletine care arată comportarea medicamentului faţă de agenţii exteriori specifici pentru forma farmaceutică respectivă: lumină, căldură, umiditate, acţiuni mecanice, etc.

Un sprijin deosebit în activitatea Institutului nostru a reprezentat schimburile de experienţă şi ajutorul tehnic primit din partea ţărilor de democraţie populară şi în primul rînd din partea Uniunii Sovietice. Să arătăm pe cele mai importante: fabrica de penicilină s-a construit şi s-a pornit cu ajutor tehnic sovietic. Aureomicina, fenacetina, P.A.S.-ul se produc pe bază de documentaţie tehnică sovietică; intrarea în producţie cu piramidonul şi vitamina C. se pregătesc pe bază de documentaţie sovietică, iar organizarea cercetării în domeniul antibioticelor şi organizarea controlului calităţii s-a făcut de asemenea cu sprijin tehnic sovietic.

* * *

Am arătat mai înainte importanţa deosebită pe care o are factorul timp în sectorul nostru de activitate, atît în ceea ce priveşte cercetarea, cît şi pentru industrializare. Pentru a scurta la minimum acest timp şi pentru ca noile medicamente să poată fi puse cît mai repede la dispoziţia celor suferinzi, cu ocazia discutării documentelor Plenarei din decembrie a Partidului Muncitoresc Romîn, colectivul Institutului nostru şi-a luat angajamentul să termine cercetarea în fază de laborator şi pilot a medicamentelor descrise în literatură (reproduceri) în medie într-un an şi să producă cantităţile necesare pentru lansare şi la nevoie necesarul pentru primul an de folosire în instalaţiile sale de pilotare universale.

În acest sens, în cursul primului semestru s-au livrat industriei: acid etilendiamino-tetra-acetic, tiomeracil, isacen, alergan, coletrast, urmînd ca în cursul semestrului II să se livreze: diuramid, A.L.U., butalgin, nervatil, diabetamid, xilocain, etc.

Din expunerea îndeajuns de sumară a modului în care se desfăşoară activitatea de cercetare în domeniul medicamentelor rezultă în mod evident că pentru susţinerea unei asemenea acţiuni este necesară o mare varietate de cadre bine calificate de chimişti, farmacişti, ingineri, medici, naturalişti, fiecare avînd contribuţia lui indispensabilă în fiecare din fazele de cercetare pe care medicamentul trebuie să le parcurgă: chimiştii, farmaciştii, inginerii la realizarea produselor; farmaciştii la elaborarea formelor galenice; farmaciştii, chimiştii, medicii la elaborarea metodelor de control chimice, fizice şi farmacodinamice şi la realizarea acestui control; medicii la orientarea terapeutică a cercetării şi la realizarea controlului clinic. Numai o continuă colaborare dintre toţi aceşti cercetători poate duce la un medicament corespunzător atît din punct de vedere terapeutic cît şi tehnico-economic.

În perspectivă, în paralel cu dezvoltarea industriei chimice în general şi a industriei petrochimice în special, se va lărgi în mod simţitor sortimentul de materii prime de la care o industrie modernă de medicamente trebuie să pornească. Aceasta va permite Institutului să realizeze din materii prime indigene noi substanţe medicamentoase, în paralel cu perfecţionarea continuă a proceselor tehnologice existente pentru medicamentele „consacrate" şi de mare tonaj, în vederea reducerii preţului lor de cost.

În acelaşi timp însă prin noile condiţiuni de lucru ce decurg din recenta Hotărîre a Consiliului de Miniştri privind ridicarea nivelului cercetărilor ştiinţifice, Institutul trebuie să cerceteze în mod sistematic pe clase şi grupe de produse şi să realizeze noi substanţe cu acţiune terapeutică nedescrise în literatură pentru a contribui astfel la îmbogăţirea arsenalului de mijloace terapeutice de care omenirea dispune astăzi. Numai în acest mod, tînăra noastră industrie de medicamente va putea să ajungă la nivelul celor din alte ţări, în care există o tradiţie şi o experienţă acumulată dealungul multor decenii.

CONTRIBUȚII LA CUNOAȘTEREA MECANISMULUI „EXTRACȚIEI DIFERENȚIALE SUCCESIVE"

Prof. dr. ing. *I. V. ROBU*

Teoria extracției diferențiale cu solvenți inmiscibili elaborată anterior*) permite calcularea concentrației solutului, atît în soluția din extractor cît și în solventul care părăsește extractorul, în funcție de cantitatea de solvent întrebuințată. Aplicînd relația diferențială fundamentală a acestui proces : $\frac{-dn}{ds} = y$, pentru cazul cînd concentrația solutului în cele două faze este redată de relația $y = k'x^m$ (1'.11) s-a ajuns la relația

$$x = x_0 = \left[\frac{(m-1)\, x_0^{m-1} KS}{a} + 1\right]^{\frac{1}{1-m}} \qquad (1.II)$$

respectiv,

$$y = K\left[\frac{(m-1)\, x_0^{m} KS}{a} + x_0\right]^{\frac{1}{1-m}} \qquad (2.II)$$

Dacă relația de echilibru este redată de ecuația Langmuir, adică $y = K''.\frac{x}{A+x}$ (3'.II), combinarea acesteia cu ecuația diferențială de bază duce de asemenea la o relație între concentrațiile solutului în cele două faze în orice moment al procesului de extracție.

Din $\frac{-dn}{dS} = y$ și $\frac{n}{a} = x$ obținem : $-\frac{a\,dx}{dS} =$

$$= y = K''\frac{x}{A+x}.$$

Separînd variabilele și integrînd între limite, vom avea :

$$-\int_s^0 dS = \frac{a}{K''}\int_x^{x_0} \frac{x+A}{x}\,dx, \text{ de aici : } S =$$

$$= \frac{a}{K''}\left[A\,\ln\frac{x_0}{x} + (x_0 - x)\right] \qquad (3.II)$$

sau, în combinație cu ecuația (3'.II) :

$$S = \frac{aA}{K''}\left[\ln\frac{y_0}{y}\cdot\frac{k''-y}{k''-y_0} + \left(\frac{y_0}{k''-y_0} - \frac{y}{k''-y}\right)\right] \qquad (4.II)$$

Dacă urmărim variația concentrației solutului în solvent în funcție de parametrii procesului, fie după relația (2.II), fie după relația (4.II), observăm că aceasta este în continuă descreștere cu creșterea cantității de solvent, în unele cazuri concentrația solutului *în solvent* fiind foarte mică *înainte* ca aceasta să fi ajuns la o concentrație suficient de mică în *soluția din extractor*, adică înainte de a fi ajuns la o recuperare satisfăcătoare a solutului. Pentru extracția diferențială într-o singură treaptă (un echilibru) conform schemei din fig. 1 l. c., variația concentrațiilor x și y în funcție de S, K la $m = 1$, este redată în fig. 1. Curbele au fost calculate din ecuația (1.II) și (2.II) presupunînd că în extractor echilibrul a fost atins iar $a = 1$. $x_0 = 1$ (concentrațiile în soluțiile din extractor (x) sînt trasate plin, iar cele din solvent (y) punctat).

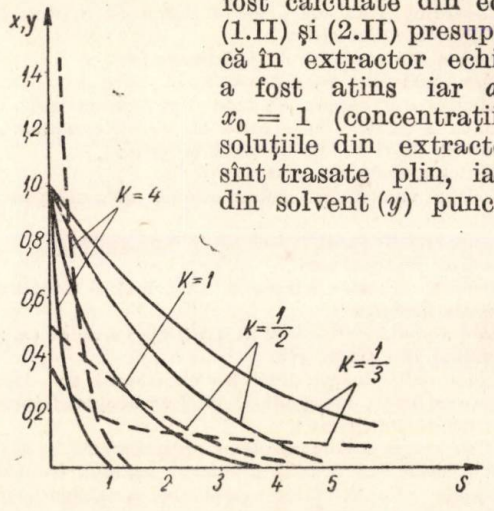


Fig. 1

Se vede din aceste curbe că cu cît K este mai mic, cu atît concentrația solutului în solvent (y) va avea valori mai mici decît în soluție (x). Dar chiar în cazurile cînd $y \geqslant x$, curbele din fig. 1 arată scăderea rapidă a concentrației solutului în solvent și deci exploatarea numai parțială a capacității de extracție a solventului.

Deoarece solutul se recuperează din solvent de obicei prin distilația solventului, acesta fiind reintrodus în proces, este evident că atît consumul de căldură, cît și costul aparatului de distilare vor fi mai mari în cazul distilării solventului mai sărac în solut. Pentru a ajunge la un grad mare de extracție a solutului cu o cantitate minimă de solvent, se impune utilizarea pe cît posibil completă a capacității de extracție a solventului. Aceasta se realizează ușor prin cuplarea în serie a mai multor extractoare, solventul din primul extractor fiind introdus în al doilea, de aici în al treilea ș.a.m.d. (fig. 2).

Teoretic, solventul poate fi încărcat pînă la o concentrație maximă y_0 dată de relația de

*) Revista de Chimie nr. 1, 1957 ; această lucrare constituie partea II-a a teoriei extracției diferențiale redată l. c.

echilibru $y_0 = f(x_0)$, în care x_0 este concentrația solutului în soluția inițială supusă extracției. Deci, într-o operație rațională de extracție diferențială, solventul trebuie să treacă succesiv printr-o serie de extractoare (fig. 2), îmbogățindu-se treptat, iar soluția din extractoare devenind din ce în ce mai săracă în solut. Este ușor de văzut că extractoarele vor fi epuizate în ordinea 1, 2, 3 etc. și deci vor putea fi scoase din circuit în măsura în care s-au epuizat, fiind apoi înlocuite cu extractoare proaspăt încărcate. Pentru a avea avantajul diferenței mari de concentrații între cele două faze, este de la sine înțeles că solventul proaspăt va intra în extractorul următor celui epuizat, iar extractorul nou încărcat va fi atașat la sfîrșitul seriei. În felul acesta, avînd un număr „p" de extractoare în operație și unul sau mai multe extractoare de înlocuire, se poate asigura mersul continuu al extracției întrebuințînd o cantitate mult mai mică de solvent.

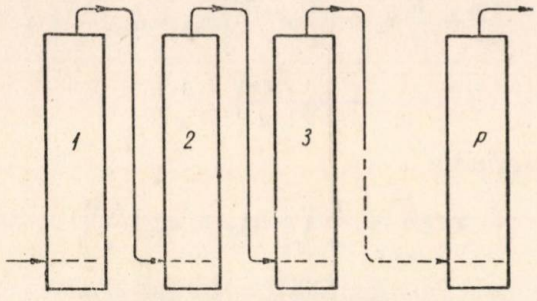


Fig. 2

În cele ce urmează ne propunem a stabili relația dintre concentrația x în fiecare din cele p estractoare în serie, în funcție de cantitatea S de solvent introdusă, adică funcția $x_p = f(S.p)$, pentru cazul soluțiilor a căror curbă de echilibru este redată de relația $y = Kx$*).

Să considerăm un sistem compus din „p" extractoare legate în serie, conținînd fiecare cantitatea „a" de solvent purtător de solut și fie x_{01}, x_{02}, x_{03} ..., x_{0p} concentrația solutului (în kg/1 kg) în extractoarele *1*, *2*, *3*, ..., p. Cu creșterea cantității de solvent introdusă în extractorul *1*, concentrația solutului în solventul ce părăsește extractorul *1* se micșorează (fig. 1), iar extractorul *2* primește solvent din ce în ce mai sărac. Extractorul *3* la rîndul lui primește solvent din ce în ce mai sărac din extractorul *2* ș.a.m.d. (fig. 2). Dacă concentrațiile inițiale $x_{01} = x_0$ este ușor de văzut — cel puțin calitativ — că pentru o cantitate de solvent care a trecut prin extractoare, concentrațiile x_i și y_i vor crește cu numărul de ordine al extractorului. Pentru a rezolva cantitativ problema, vom efectua operațiile matematice corespunzătoare din extractor în extractor, luînd ca bază ecuația fundamentală a extracției diferențiale exprimată ca bilanț diferențial de material efectuat asupra solutului.

Deoarece : intrare-ieșire = aglomerație (acumulare) vom scrie pentru extractorul i :

$$y_{i-1} \cdot dS - y_i\, dS = dn_i \qquad (5.II)$$

Cum însă $\frac{n_i}{a} = x_i$ pentru oricare extractor, vom avea și $dn_i = a dx$; de asemenea, dacă relațiile de echilibru sînt $y = K' x^m$, respectiv $y = K'' \frac{x}{A + x'}$ vom avea :

$$y_{i-1} = K' x_{i-1}^m, \text{ respectiv } y_{i-1} = K'' \frac{x_{i-1}}{A + X_{i-1}}$$

$$y_i = K' x_i^m \text{ și } y_i = K'' \frac{x_i}{A + x_i}$$

Înlocuind aceste valori în ecuația (5.II), obținem :

$$(K' x_{i-1}^m - K' x_i^m)\, dS = a dx_i, \text{ respectiv}$$

$$K'' \left(\frac{x_{i-1}}{A + x_{i-1}} - \frac{x_i}{A + x_i} \right) dS = a dx_i .$$

Împărțind membrii din stînga și din dreapta cu adS și regrupînd, vom avea :

$$\frac{dx_i}{dS} + \frac{K'}{a} x_i^m = \frac{K'}{a} x_{i-1}^m \qquad (6.II)$$

respectiv :

$$\frac{dx_i}{dS} + \frac{K''}{a} \frac{x_i}{A + x_i} = \frac{K''}{a} \times \frac{x_{i-1}}{A + x_{i-1}} \qquad (7.II)$$

Relațiile (6.II) și (7.II) reprezintă o serie de ecuații diferențiale a căror rezolvare trebuie făcută succesiv, din extractor în extractor. Pentru extractorul 1 (adică $i = 1$) vom avea $y_{i-1} = 0$, deoarece solventul nu conține solut și deci $x_{i-1} = 0$, iar relațiile (6.II) și (7.II) devin :

$$\frac{dx}{dS} + \frac{K'}{a} x_1^m = 0 \text{ respectiv} \frac{dx_1}{dS} + \frac{K''}{a} \frac{x_1}{A + x_1} = 0$$

Separînd variabilele, obținem :

$$-dS = \frac{a}{K'} \frac{dx_1}{x_1^m} \text{ și } -dS = \frac{a}{K''} \left(1 + \frac{A}{x_1} \right) dx_1$$

Integrînd între limitele $S = 0$ și S, x_{01} și x, se obțin evident relațiile (1.II) și (3.II).

Pentru extractoarele *2*, *3*, *4* etc. rezolvarea analitică a ecuațiilor (6.II) și (7.II) întîmpină greutăți afară de cazul cînd $m = 1$, respectiv cînd în relația echilibrului x este neglijabil față de A.

*) După cum se știe, această relație este generală pentru soluții diluate și valabilă și pentru *anumite* soluții mai concentrate.

În aceste cazuri, relațiile de echilibru (1'. II) și (3' II) trec în $y = Kx$, iar ecuațiile diferențiale (6.II) și (7.II) devin liniare și de gradul întîi și anume :

$$\frac{dx_i}{dS} + \frac{K}{a} x_i = \frac{K}{a} x_{i-1} \qquad (8.II)$$

Rezolvarea acestor ecuații se face din extractor în extractor, după cum urmează :

Extractorul 1

$$\frac{dx_1}{dS} + \frac{K}{a} x_1 = 0 ;$$

integrînd între limitele $S = O$ și S, respectiv $x_1 = x_{01}$ și x_1, obținem :

$$x_1 = x_{01}\, e^{-\frac{KS}{a}} \qquad (9.II)$$

Extractorul 2

$$\frac{dx_2}{dS} + \frac{K}{a} x_2 = \frac{K}{a} x_1$$

Înlocuind pe x_1 din ecuația (9.II) , obținem :

$$\frac{dx_2}{dS} + \frac{K}{a} x_2 = \frac{K}{a} x_{01}\, e^{-\frac{KS}{a}}$$

Integrînd vom avea :

$$x_2\, e^{\frac{KS}{a}} = x_{01} \frac{K}{a} \int dS + C$$

adică :

$$x_2 = x_{01} \frac{K}{a} S\, e^{\frac{KS}{a}} + C \cdot e^{-\frac{KS}{a}} \qquad (10' \text{ II})$$

Constanta de integrare C se obține imediat din condițiile $x_2 = x_{02}$ la $S = 0$ și anume : $C = x_{02}$.

Înlocuind în ecuația (10' II), obținem după regrupare :

$$x_2 = e^{-\frac{KS}{a}} \left[x_{01} \frac{KS}{a} + x_{02} \right] \qquad (10.II)$$

Extractorul 3

$$\frac{dx_3}{dS} + \frac{K}{a} x_3 = \frac{K}{a} x_2$$

Înlocuind valoarea lui x_2 din (10.II) :

$$\frac{dx_3}{dS} + \frac{K}{a} x_3 = \frac{K}{a} e^{-\frac{KS}{a}} \left[x_{02} + x_{01} \frac{KS}{a} \right]$$

Integrînd vom avea :

$$x_3\, e^{-\frac{KS}{a}} = \frac{K}{a} \int \left(x_{02} + x_{01} \frac{KS}{a} \right) dS + C$$

Din $x_3 = x_{03}$ la $S = 0$, obținem $C = x_{03}$ și deci :

$$x_3 = e^{-\frac{KS}{a}} \left[x_{03} + x_{02} \left(\frac{KS}{a} \right) + x_{01} \left(\frac{KS}{a} \right)^2 \cdot \frac{1}{2} \right] (11.II)$$

Extractorul 4

$$\frac{dx_4}{dS} + \frac{K}{a} x_4 = \frac{K}{a} x_3$$

Combinînd cu ecuația (11.II) :

$$\frac{dx_4}{dS} + \frac{K}{a} x_4 = \frac{K}{a} e^{-\frac{KS}{a}} \left[x_{03} + x_{02} \left(\frac{KS}{a} \right) + x_{01} \left(\frac{KS}{a} \right) \cdot \frac{1}{2} \right]$$

Integrînd :

$$x_4\, e^{\frac{KS}{a}} = \frac{K}{a} \int \left[x_{03} + x_{02} \left(\frac{KS}{a} \right) + x_{01} \left(\frac{KS}{a} \right)^2 \cdot \frac{1}{2} \right] dS + C$$

Din condițiile limită, obținem $C = x_{04}$, iar ecuația devine :

$$x_4 = e^{-\frac{KS}{a}} \left[x_{04} + x_{03} \left(\frac{KS}{a} \right) + x_{02} \left(\frac{KS}{a} \right)^2 \cdot \frac{1}{2} + x_{01} \left(\frac{KS}{a} \right)^3 \cdot \frac{1}{6} \right] \qquad (12.II)$$

Extractorul 5

$$\frac{dx_5}{dS} + \frac{K}{a} x_5 = \frac{K}{a} x_4$$

Înlocuind pe x_4 din (12.II) și integrînd, obținem :

$$x_5\, e^{\frac{KS}{a}} = \frac{k}{a} \int \left[x_{04} + x_{03} \left(\frac{KS}{a} \right) + x_{02} \left(\frac{KS}{a} \right)^2 \cdot \frac{1}{2} + x_{01} \left(\frac{KS}{a} \right)^3 \cdot \frac{1}{6} \right] dS + C$$

Din condițiile limită : $C = x_{05}$ și deci :

$$x_{05} = e^{-\frac{KS}{a}} \left[x_{05} + x_{04} \left(\frac{KS}{a} \right) + x_{03} \left(\frac{KS}{a} \right)^2 \cdot \frac{1}{2} + x_{02} \left(\frac{KS}{a} \right)^3 \cdot \frac{1}{6} + x_{01} \left(\frac{KS}{a} \right)^4 \cdot \frac{1}{24} \right] (13.II)$$

Observăm că numitorul ultimului membru din partea dreaptă a ecuației (13.II) este totdeauna factorialul puterii grupului $\frac{KS}{a}$ ($2 ! = 2$; $3 ! = 6$; $4 ! = 24$ etc.), iar puterea ultimului grup $\frac{KS}{a}$ este cu unu mai mică decît numărul de ordine al extractorului.

Pentru extractorul p vom scrie deci

$$x_p = e^{-\frac{KS}{a}} \left[x_{0p} + x_{0(p-1)} \left(\frac{KS}{a} \right) + x_{0(p-2)} \left(\frac{KS}{a} \right)^2 \cdot \frac{1}{2 !} + x_{0(p-3)} \left(\frac{KS}{a} \right)^3 \cdot \frac{1}{3 !} + \ldots, x_{01} \left(\frac{KS}{a} \right)^{p-1} \cdot \frac{1}{(p-1) !} \right]$$

$$\text{adică : } x_p = e^{-\frac{KS}{a}} \sum_{i=0}^{p-1} \frac{\left(\frac{KS}{a}\right)^i}{i!} \cdot x_{0(p-i)} \quad (14.II)$$

Deoarece $y = Kx$, vom avea de asemenea :

$$y_p = K\, e^{-\frac{KS}{a}} \sum_{i=0}^{p-1} \frac{\left(\frac{KS}{a}\right)^i}{i!}\, x_{0(p-i)} \quad (15.II)$$

Aspectul practic al extracției succesive

Deoarece la începerea extracției toate extractoarele conțin soluție de aceeași concentrație x_0, vom avea : $x_{01} = x_{02} = x_{03}, =, \ldots, x_{0p} = x_0$. În acest caz ecuațiile (14.II) și (15.II) iau forma :

$$x_p = x_0\, e^{-\frac{KS}{a}} \sum_{i=0}^{p-1} \frac{\left(\frac{KS}{a}\right)^i}{i!} \quad (16.II)$$

și

$$y_p = Kx_0\, e^{-\frac{KS}{a}} \sum_{i=0}^{p-1} \frac{\left(\frac{KS}{a}\right)^i}{i!} \quad (17.II)$$

Forma acestor curbe reiese din următoarele : Derivatele :

$$\frac{dx_p}{dS} = -x_0 \left(\frac{K}{a}\right)^p e^{-\frac{KS}{a}} \cdot \frac{S^{p-1}}{(p-1)!} \quad (16\,II)$$

respectiv :

$$\frac{dy_p}{dS} = -Kx_0 \left(\frac{K}{a}\right)^p e^{-\frac{KS}{a}} \frac{S^{p-1}}{(p-1)!} \quad (17\ II)$$

sînt negative, curbele continuu descrescătoare.

Derivatele :

$$\frac{d^2 x_p}{dS^2} = x_0 \left(\frac{K}{a}\right)^p e^{-\frac{KS}{a}} \frac{S^{p-2}}{(p-1\,!}\left[\frac{K}{a} S - (p-1)\right]$$

respectiv :

$$\frac{d^2 y_p}{dS^2} = Kx_0 \left(\frac{K}{a}\right)^p e^{-\frac{KS}{a}} \cdot \frac{S^{p-2}}{(p-1)!}\left[\frac{K}{a} S - (p-1)\right]$$

sînt negative pentru $S < \frac{a}{K}(p-1)$, pozitive pentru $S > \frac{a}{K}(p-1)$ și se anulează pentru $S = \frac{a}{K}(p-1)$, adică curbele x_p și y_p au concavitatea îndreptată în jos pentru $S < \frac{a}{K}(p-1)$, în sus pentru $S > \frac{a}{K}(p-1)$ și puncte de inflexiune la $S = \frac{a}{K}(p-1)$. Pentru $p = 1$, derivatele sînt pozitive pentru orice valoare a lui S; curbele x_1 și y_1 sînt continuu descrescătoare și au concavitatea îndreptată în sus. Introducînd pe ordonată raportul $\frac{x_p}{x_0}$, iar pe abscisă S, s-au trasat pentru $p = 1, 2, 3, \ldots, 10$, curbele corespunzătoare ecuației (16.II) în care pentru simplitate s-a luat $\frac{K}{a} = 1$ (fig. 3).

Curbele corespunzătoare ecuației (17.II) sînt identice dar deplasate față de acestea în sus sau în jos, după cum $K \lesseqgtr 1$. Se vede din aceste curbe că primele extractoare sînt repede epuizate și că epuizarea celorlalte este cu atît mai mică cu cît numărul de ordine este mai mare.

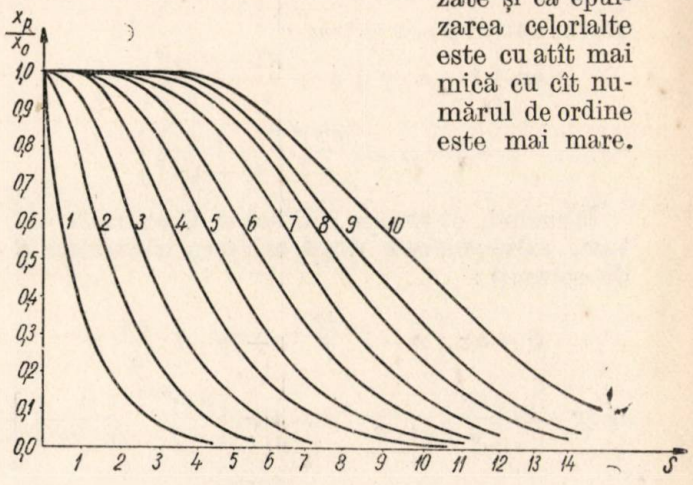


Fig. 3

Interpretarea curbelor din fig. 3 duce la importante concluzii practice. Astfel, dacă considerăm că la $S = 4$, extractorul *1* este epuizat și este înlocuit cu un extractor proaspăt încărcat (atașat la sfîrșitul seriei), observăm că concentrația acestuia din urmă scade foarte puțin cu creșterea în continuare a lui S, deoarece concentrația extractului *10* este încă foarte mare. Procedînd în felul acesta, adică scoțind din circuit succesiv extractoarele *2, 3, 4* etc. și înlocuindu-le cu extractoarele *1, 2, 3* etc. proaspăt încărcate, concentrația ultimului extractor se va menține tot timpul la valori mari, ($x_{11} \approx x_0$) și deoarece $y_{11} = Kx_{11}$ vom avea $y_{11} = Kx_0$ adică $y_{11} \approx y_0$. După cum se vede, solventul este încărcat practic la limita maximă admisă de relația de echilibru și deci consumul de solvent redus la minimul posibil. Deoarece concentrația y_{11} scade periodic puțin sub valoarea maximă, menținîndu-se tot timpul însă aproape de y_0, prelucrarea în continuare a solventului încărcat omogen este astfel asigurată.

În ceea ce privește cantitatea de solut extrasă din fiecare extractor în funcție de cantitatea de solvent trecută prin acel extractor, aceasta se calculează ușor cu ajutorul ecuațiilor (9.II) (10 II) etc.

Din extractul 1 s-a extras :

$$ax_0 - ax_1 = ax_0 \left[1 - e^{-\frac{KS}{a}}\right]$$

Din extractul 2 s-a extras:

$$= ax_0\left[1-e^{-\frac{KS}{a}}\left(1+\frac{KS}{a}\right)\right]$$

Din extractul 3 s-a extras:

$$= ax_0\left[1-e^{-\frac{KS}{a}}\left(1+\frac{KS}{a}+\left(\frac{KS}{a}\right)^2\cdot\frac{1}{2}\right)\right]$$

$$\vdots$$

Din extractul p s-a extras:

$$= ax_0\left[1-e^{-\frac{KS}{a}}\left(1+\frac{KS}{a}+\left(\frac{KS}{a}\right)^2\cdot\frac{1}{2}+\right.\right.$$

$$\left.\left.+,\ldots,+\left(\frac{KS}{a}\right)^{p-1}\frac{1}{(p-1)!}\right)\right]$$

Însumînd, obținem cantitatea Q extrasă din toate extractoarele după trecerea cantității S de solvenți:

$$Q = ax_0\left[p-e^{-\frac{KS}{a}}\left[p+(p-1)\frac{KS}{a}+\right.\right.$$

$$\left.\left.+(p-2)\left(\frac{KS}{a}\right)^2\cdot\frac{1}{2}!+,\ldots,+\left(\frac{KS}{a}\right)^{p-1}\frac{1}{(p-1)!}\right]\right]$$

$$Q = ax_0\left[p-e^{-\frac{KS}{a}}\sum_{i=0}^{p-1}\frac{\left(\frac{KS}{a}\right)^i(p-i)}{i!}\right] \quad (18.II)$$

Este de observat că situația în care $x_{01} \neq x_{02} \neq x_{03}, \ldots, \neq x_{0p}$ se naște imediat după începerea introducerii solventului. După cum reiese din fig. 3, după introducerea solventului, rapoartele $\frac{x_i}{x_0}$ devin: $\frac{x_1}{x_0} < \frac{x_2}{x_0} < \frac{x_3}{x_0}, \ldots, < \frac{x_p}{x_0}$, adică $x_1 < x_2 < x_3, \ldots, < x_p$. Dacă considerăm că prin sistem a trecut o anumită cantitate de solvent, concentrațiile în extractoare au devenit $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_p$ și dacă începem din acest moment ($S = 0$) măsurătoarea cantității de solvent, evident că $x_1 = x_{01}$; $x_2 = x_{02}$; $x_p = x_{0p}$. Cum însă $x_1 < x_2 < x_3, \ldots, x_p$, vom avea și $x_0 < x_{02} < x_{03}, \ldots, x_{0p}$. (Practic această situație se ivește ori de cîte ori am opri circuitul de solvent pentru scoaterea periodică din funcțiune a extractorului epuizat).

Formînd și în acest caz derivatele funcțiilor redate de ecuațiile (14.II) și (15.II) se observă că pentru $x_{01} < x_{02}, \ldots, x_{0p}$, derivatele de ordinul întîi sînt negative, iar derivatele de ordinul doi pot fi numai negative sau negative apoi pozitive, în funcție de valorile parametrilor x_{01}, x_{02} etc.

Forma curbelor reiese limpede și din fig. 3 dacă deplasăm ordonata spre dreapta și urmărim curbele de la noua origine a coordonatelor.

Este de notat că deducerea ecuației de bază a extracției diferențiale succesive (ecuațiile 14.II și 16.II) s-a făcut în ipoteza că fiecare extractor realizează un echilibru teoretic între faza staționară și faza mobilă. După cum s-a arătat anterior (l.c.) acest lucru este practic realizabil prin aplicarea de dispoziitive de fină dispersare a fazei mobile în faza staționară (agitare mecanică, plăci poroase etc.). O dispersare foarte fină poate însă duce la o separare incompletă a fazei disperse, încît în practică va trebui să ne limităm la o eficacitate a extractorului < 1.

Evaluarea numărului de echilibre teoretice a unui sistem de extractoare prezintă interes practic și — după cum se va arăta în altă parte — acest lucru este deosebit de important pentru coloanele cromatografice. Fie V volumul sau cantitatea de solvent staționar în toate extractoarele. Dacă „a" este volumul sau cantitatea solventului într-unul din cele „p" extractoare teoretice reprezentate de sistemul de extractoare din fig. 2, atunci evident $a.p = V$ și $a = \frac{V}{p}$. Înlocuind această valoare în ecuația (16.II) vom avea:

$$x_p = e^{-\frac{KSP}{V}}x_0\left[1+\frac{KSp}{V}+\left(\frac{KSp}{V}\right)^2\frac{1}{2}+\right.$$

$$\left.+\left(\frac{KSp}{V}\right)^3\cdot\frac{1}{3!}+,\ldots,+\left(\frac{KSp}{V}\right)^{p-1}\cdot\frac{1}{(p-1)!}\right] \quad (19.II)$$

Determinînd experimental valoarea x_p după trecerea cantității S de solvent și introducînd în ecuația (19.II) se poate evalua „p" prin rezolvarea acestei ecuații.

Verificarea experimentală a ecuației extracției diferențiale succesive

În scopul verificării ecuațiilor deduse (14.II 15.II sau 16.II, 17.II) s-au căutat condiții experimentale în care eficacitatea fiecărui extractor să fie = 1. Aceasta se poate bineînțeles realiza printr-o foarte puternică agitare a lichidului din extractor, în care caz însă se ivesc dificultăți în ceea ce privește separarea fazelor. Pentru evitarea acestora concomitent cu realizarea eficacității teoretice (echilibrul teoretic), verificarea s-a efectuat în condițiile de mai jos, justificate precum urmează: Dacă vasele de extracție conțin o soluție de concentrație dată, iar în loc de solvent *nemiscibil* se introduce chiar solventul purtător de solut din extractoare, vom avea desigur o singură fază, iar concentrația soluției care părăsește fiecare extractor va fi aceea a soluției din extractor, dacă, bineînțeles, avem grijă să omogenizăm (prin agitare puternică) conținutul extractorului. În ceea ce privește constanta de repartiție K, aceasta va avea evident valoarea 1 și deci $y = x$. Notînd cu „x" concentrația volumetrică (volum solut/volum soluție), cu „S" volumul de solvent introdus, cu „a" volumul soluției (constant) din extractor, cu „n" volumul de solut

în extractor, vom avea $\frac{n}{a} = x$, iar din bilanțul diferențial volumetric :

$$y_{i-1}\, dS - y_i\, dS = dn_i$$

Aceasta este chiar relația (5.II), care prin rezolvare din extractor în extractor duce la expresia (15.II), respectiv la expresia :

$$y_p = x_0 \left[e^{-\frac{S}{a}} \cdot \sum_{i=0}^{p-1} \frac{\left(\frac{S}{a}\right)^i}{i!} \right]$$

dacă $x_{01} = x_{02} = \ldots x_0$ și $K = 1$.

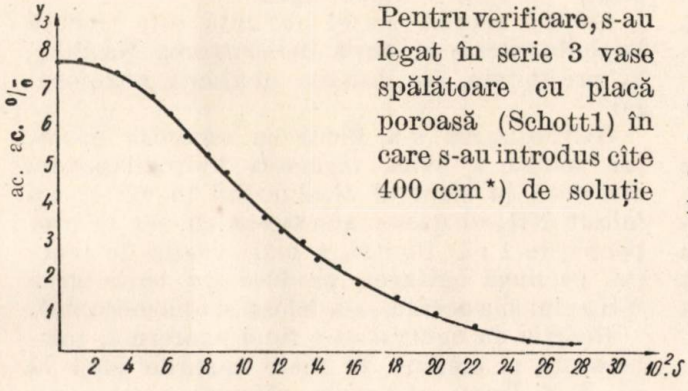


Fig. 4

Pentru verificare, s-au legat în serie 3 vase spălătoare cu placă poroasă (Schott1) în care s-au introdus cîte 400 ccm*) de soluție acid acetic-apă de 7,75% acid acetic. În timp ce conținutul vaselor era puternic agitat de aerul introdus prin plăcile poroase, s-a introdus apă în primul vas cu o viteză de cca. 50 ccm/minut și s-a colectat pentru analiză cîte 1 ccm de soluție după fiecare 100 ccm soluție ieșită din vasul 3.

Curba teoretică pentru 3 vase în care $a = 400$, corespunzătoare expresiei :

$$y_3 = x_0 \left[e^{-\frac{S}{a}} \left[1 + \frac{S}{a} + \left(\frac{S}{a}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} \right] \right] =$$

$$= 7{,}75\ e^{-\frac{S}{400}} \left[1 + \frac{S}{400} + \left(\frac{S}{400}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} \right]$$

este redată în fig. 4 (plin), iar punctele încercuite reprezintă valorile experimentale. După cum se vede, concordanța este pe deplin satisfăcătoare.

*) acesta este volumul dinamic (în timpul barbotării) al fiecărui vas pînă la preaplin.

Notații

n este cantitatea de solut în faza staționară (soluție)
x — concentrația solutului în faza staționară (soluție)
y — concentrația solutului în faza mobilă (solvent)
x_0, y_0 — concentrații inițiale
x_i, y_i — concentrații în extractorul i
S — cantitatea de solvent 1 în faza mobilă
a — cantitatea de solvent 2 în faza staționară (soluție)
K_1, K'_1, K''_1 A,m — constante în relațiile de echilibru.
p — numărul total de extractoare a sistemului.

VALORIFICAREA PĂMÎNTURILOR RARE LA FABRICAREA NITROFOSULUI DIN APATITĂ DE KOLA ȘI ACID AZOTIC

Ing. MARINELA MAN

A. Generalități

În ultima vreme, literatura de specialitate arată că pe plan mondial, crește tot mai mult interesul față de problema prelucrării diferiților fosfați naturali cu acid azotic, cu obținerea fie a îngrășămintelor simple, fie a celor binare (P N) sau ternare (P N K).

Acest lucru se datorește în primul rînd faptului că permite reducerea sau suprimarea consumului de acid sulfuric, care pe plan mondial este deficitar, fabricarea îngrășămintelor fiind unul din marii consumatori.

În al doilea rînd, marele interes care se acordă producției de îngrășăminte prin descompunerea fosfaților cu acid azotic, se explică și prin avantajele însemnate tehnologice și tehnico-economice ale acestei metode față de alte procedee de prelucrare a fosfaților cu acizi, permițînd pe de o parte obținerea unui îngrășămînt valoros — nitrofosul —, pe de altă parte valorificarea impurităților conținute în materia primă ca : fluorul, pămînturile rare din grupa ceriului (lantan, ceriu, praseodim, neodim), vanadiu, uraniu.

În principiu, obținerea îngrășămintelor complexe după acest procedeu constă în descompunerea rocii fosfatice cu acid azotic de 50—53% și neutralizarea soluției fosforice rezultate cu un agent de neutralizare care poate fi calcarul, varul sau amoniacul, în funcție de sortimentul ce se urmărește să se obțină.

Schematic, reacțiile de bază care au loc sînt următoarele :

$$Ca_{10}X_2\ (PO_4)_6 + 20\ HNO_3 = 6\ H_3PO_4 + 10\ Ca\ (NO_3)_2 + 2HX \quad (1)$$

$$(Ca, Mg)\ CO_3 + 2\ HNO_3 = (Ca, Mg)\ (NO_3)_2 + CO_2 + H_2O \quad (2)$$

$$R_2O_3 + 6\ HNO_3 = 2R\ (NO_3)_3 + 3\ H_2O \quad (3)$$

De asemenea trec în soluție, parțial sub formă de fluoruri, parțial sub formă de azotați și pămînturile rare aflate în roca fosfatică.

$$6\ H_3PO_4 + 10\ Ca(NO_3)_2 + 3\ CaCO_3 \rightarrow 3\ Ca(H_2PO_4)_2 + 10\ Ca(NO_3)_2 + 3\ CO_2 + 3\ H_2O \quad (4)$$

$$3\ Ca(H_2PO_4)_2 \longrightarrow 3\ CaHPO_4 + 3\ H_3PO_4 \quad (5)$$

Dezagregarea compușilor fosfaților cu conținut de fluor are loc conform ecuației (1), formîndu-se în fază primară acid fluorhidric, care reacționează cu SiO_2 din fosfatul brut, astfel:

$$HF + SiO_2 = H_2SiF_6 + 2\ H_2O \quad (6)$$

Acidul fluosilicic rezultat trebuie îndepărtat din soluție deoarece prezența acestuia în cursul ulterior al procesului tehnologic îngreunează considerabil prelucrarea $CaHPO_4.2\ H_2O$, în cazul cînd se obțin separat îngrășămîntul fosfatic și cel azotic, la care se adaugă și importanța valorificării acestuia.

Îndepărtarea se face cu ajutorul unei sări de sodiu, sub formă de Na_2SiF_6, care este îndepărtat din mediul de reacție, fie împreună cu părțile insolubile rămase de la atac, în cazul cînd se prelucrează mai departe la HF sau la o altă sare de fluor, fie singur cînd se utilizează ca atare; în acest caz, noroiul rezidual se filtrează înainte.

Extractul azotic defluorurat este neutralizat apoi cu amoniac sau lapte de var, în vederea obținerii îngrășămintelor. În cursul precipitării se separă în primul rînd fierul, aluminiul precum și metalele pămînturilor rare ajunse în soluție, întrucît solubilitatea fosfaților scade pe măsură ce crește valența metalului.

Solubilitatea redusă în citrat de amoniu (30 — 60%) a primelor fracțiuni se explică prin precipitarea P_2O_5 sub formă de fosfați de fier, de aluminiu, precum și de fosfați ai pămînturilor rare.

B. Lucrări de laborator

În încercările efectuate ne-am preocupat de obținerea unui randament maxim de extracție a pămînturilor rare în condițiile optime de fabricare a nitrofosului.

Materia primă folosită a fost acidul azotic de 50% și apatita de Kola flotată, de următoarea compoziție:

P_2O_5	38,87%
CaO	50,76%
MgO	1,26%
Fe_2O_3	1,15%
Al_2O_3	1,16%
TR_2O_3	1,17%
SiO_2	1,73%
SO_4	0,06%
F	2,86%
PC	0,30%
Insolubile în HNO_3 50%	2,10%

Lucrînd cu cantități variabile de acid azotic, de la stoechiometric și pînă la 20% exces, conținutul în oxizi de pămînturi rare din soluție a luat valori cuprinse între 4,82 și 6 g/l TR_2O_3 în insolubilul rămas de la atac ne mai găsinduse decît urme.

Ținînd seama că urmăream o solubilitate maximă a P_2O_5 și TR_2O_3 din apatită, precum și să obținem o compoziție optimă a extractului, în vederea fabricării îngrășămintelor în condițiile cele mai avantajoase, s-a lucrat cu o cantitate de acid care reprezintă un exces de circa 20% față de cantitatea stoechiometrică, luînd în considerație și celelalte impurități din apatită. Astfel, după îndepărtarea insolubilului, soluția avea 160 g/l P_2O_5 și o densitate la 20°C = 1,595 kg/m³.

Soluția azotică astfel obținută este trecută la defluorurare și după îndepărtarea Na_2SiF_6, la precipitare, în vederea obținerii nitrofosului.

Neutralizarea s-a făcut cu amoniac gazos, iar pentru a evita formarea hidroxilapatitei rezultată ca efect al alcalinizării în exces, s-a folosit NH_3-ul gazos amestecat cu aer în proporție de 1 : 1. Pentru a mări viteza de reacție, pe lîngă agitarea produsă de barbotarea NH_3-ului și a aerului, s-a folosit și una mecanică.

Reacția de neutralizare fiind exotermă, temperatura a crescut în toate cazurile pînă la 82...86°C După atingerea *p*H-ului propus s-a răcit suspensia la 30...35°C, după care s-a filtrat pe o pîlnie cu placă poroasă la trompa de apă.

Tabela 1 reprezintă rezultatele obținute în cursul lucrărilor de cercetare pe scară de laborator privind influența *p*H-ului asupra randamentului de precipitare a pămînturilor rare și asupra conținutului acestora în precipitatul obținut.

Tabela 1

Influența *p*H-ului asupra randamentului de precipitare a pămînturilor rare și asupra conținutului acestora în precipitatul obținut

Numărul curent	*p*H-ul de neutralizare	Conținutul precipitatului în TR_2O_3 %	Randament de precipitare %
1	0,4	37,25	32
2	0,5	34,7	41,5
3	0,6	27,07	44
4	1,0	12,5	60
5	1,2	10,8	68
6	1,5	7,8	75
7	1,8	6,2	83,2
8	2,0	5,1	88,4

Rezultatele încercărilor arată că:

1) *p*H-ul de neutralizare are o influență determinantă asupra conținutului de TR_2O_3 din precipitat, scăzînd pe măsură ce crește valoarea *p*H-ului, deoarece începe și precipitarea fosfatului dicalcic. Cercetările au arătat că reglînd în mod corespunzător valoarea *p*H-ului de precipitare, se poate obține o fracțiune cu conținut de TR_2O_3 de 5,1 — 37,25%. Ana-

liza spectrală a arătat că aceştia sînt : lantan, ceriu, praseodim şi neodim ;

2) *p*H-ul de neutralizare are o influenţă mare şi asupra randamentului de precipitare. Astfel, odată cu creşterea *p*H-ului, creşte şi randamentul, lucru de altfel normal dacă ne referim la solubilitatea fosfaţilor în general (care scade pe măsură ce creşte valenţa metalului). Gradul de precipitare a avut valori cuprinse între limitele 32 şi 88,4% ;

3) randamentul de precipitare şi concentraţia în metale ale pămînturilor rare sînt în raport invers unul faţă de celălalt. Cu cît randamentul este mai mare, cu atît precipitatul este mai puţin concentrat. Rezultatele încercărilor noastre — în concordanţă şi cu datele din literatura de specialitate — arată că se pot obţine concentrate de metale ale pămînturilor rare, care reprezintă aproape 2% din greutatea fosfatului de Kola dezagregat, cu conţinut ridicat de TR_2O_3 şi randament bun.

Separarea şi purificarea ulterioară a oxizilor de metale ale pămînturilor rare va decide care este *p*H-ul de lucru, pentru care concentraţia în TR_2O_3 a precipitatului dă rezultate bune la prelucrarea lui mai departe, ţinînd seama că avem şi un randament bun.

În tabela 2 se redau vitezele de filtrare a fracţiunilor separate la neutralizarea cu NH_3 : aer, la diferite valori ale *p*H-ului.

Tabela 2

Vitezele de filtrare a fracţiunilor separate la neutralizarea cu NH_3 : aer, la diferite valori ale *p*H-ului.

Numărul încercării	Valoarea *p*H-ului	Viteza de filtrare kg/m²/h
1	0,4	1,56
2	0,5	2,01
3	0,6	2,44
4	1,0	4,12
5	1,2	5,09
6	1,5	6,11
7	1,8	8,02
8	2,0	10,4

Randamentul de filtrare creşte pe măsură ce creşte valoarea *p*H-ului de neutralizare ca o consecinţă a măririi cantităţii de fosfat dicalcic, care începe să coprecipite cu fosfaţii metalelor rare şi care avînd o structură cristalină măreşte viteza de filtrare.

Concentratele obţinute s-au prelucrat mai departe în vederea obţinerii oxizilor de metale rare de puritate tehnică. Ţinînd seama de condiţiile stabilite mai sus s-a lucrat cu fracţiunile obţinute la *p*H-ul de neutralizare de 1,2, care în medie conţineau 10,5% TR_2O_3.

Dintre toate metodele menţionate de literatura de specialitate s-a ales metoda clasică cu acid oxalic, care permite o primă separare a oxizilor pămînturilor rare de oxidul de calciu, P_2O_5, SiO_2, R_2O_3.

Astfel s-a dizolvat precipitatul în acid clorhidric 1 : 1, s-a adus la *p*H aproximativ 2 (faţă de hîrtia indicator universal) după care s-a adăugat acidul oxalic la fierbere în cantităţi variabile urmărindu-se astfel randamentul de precipitare a TR_2O_3 sub formă de oxalaţi.

Tabela 3

Randamentul de precipitare a TR_2O_3 sub formă de oxalaţi

Nr. încercării	Cantitatea de acid oxalic adăugată g/l	Cantitatea de acid oxalic adăugată g mol $(COOH)_2$ / g mol TR_2O_3	Randament de precipitare %
1	5	0,63	20,5
2	10	1,27	40,4
3	15	1,9	62,1
4	20	2,54	78,0
5	25	3,17	90,0
6	30	3,81	95,3
7	35	4,45	98,5
8	40	5,09	98,7

În tabela 3 se redau rezultatele acestor încercări. Un consum mai mare de acid oxalic faţă de cel indicat de literatură (2,5 g mol acid/g mol TR_2O_3) se datoreşte probabil atît prezenţei unei cantităţi mai mari de CaO cît şi aceea a P_2O_5. Calcinînd la 900...1 000°C oxalaţii respectivi, s-a obţinut un produs de următoarea compoziţie :

CeO_2	56,14%
$(La\ Pr,\ Nd)_2O_3$	36,26%
CaO	4,2%
Fe_2O_3	1,1%
SiO_2	1,2%

Printr-o nouă dizolvare şi reprecipitare cu NH_3 s-au obţinut oxizi de pămînturi rare cu 99,8% puritate.

Procedeul pus la punct permite obţinerea fluorului şi a pămînturilor rare din apatita de Kola flotată, concomitent cu fabricarea unui îngrăşămînt valoros, nitrofosul. Procedeul poate fi aplicat şi în cazul solubilizării apatitei cu alţi acizi minerali, ca acidul clorhidric, acidul sulfuric sau în cazul acidului fosforic de extracţie.

Un calcul sumar al preţului de cost arată că grefarea valorificării acestor produse pe fabricarea îngrăşămintelor, este foarte avantajoasă, deoarece permite reducerea preţului de cost al produsului de bază cu pînă la 40%.

Problema merită a fi luată în consideraţie ţinînd seama de tonajul mare al îngrăşămintelor şi de multiplele utilizări pe care le au metalele pămînturilor rare în industria textilă, în industria sticlei optice, ca aliaje piroforice, în industria emailurilor sticloase, în industria electrozilor cinematografici şi în ultima vreme catalizatori în diferite sinteze organice.

Bibliografie

1 * * * Prezemysl Chemiczny nr. 8, 1955, pag. 449 — 454
2 * * * Magyar Kemikusok Lapja, nr. 2, 1952, pag. 49—61
3 * * * Jurnal Prikladnoi Himii, nr. 3, 1956
4 * * * Himicescaia Promişlenosti nr. 1, 1956
5 * * * L'Industrie chimique, februarie 1954, pag. 42.
6 * * * Ind. Eng. Chem., mai, iulie, septembrie 1956.

ASUPRA MECANISMULUI DE CROMARE POROASĂ

B. STUDIUL TENSIUNILOR INTERNE

Ing. I. FIROIU
Candidat în ştiinţe tehnice

TENSIUNILE interne au un rol foarte important în obţinerea cromului poros.

Gradul de porozitate al depunerilor electrolitice de crom depinde în esenţă de valoarea tensiunilor interne de contracţie, care apar în însăşi procesul de cromare şi care determină gradul de fisurare al depunerilor.

Tensiuni interne de contracţie mari înseamnă o fisurare accentuată a straturilor de crom, respectiv obţinerea unui crom poros cu grad mare de porozitate.

Tensiunile interne au fost cercetate în funcţie de următorii factori:

1. Densitatea de curent catodică.
2. Temperatura de cromare.
3. Concentraţia de acid cromic.

Pentru determinările experimentale s-a folosit' metoda catodului flexibil care dă valori informative.

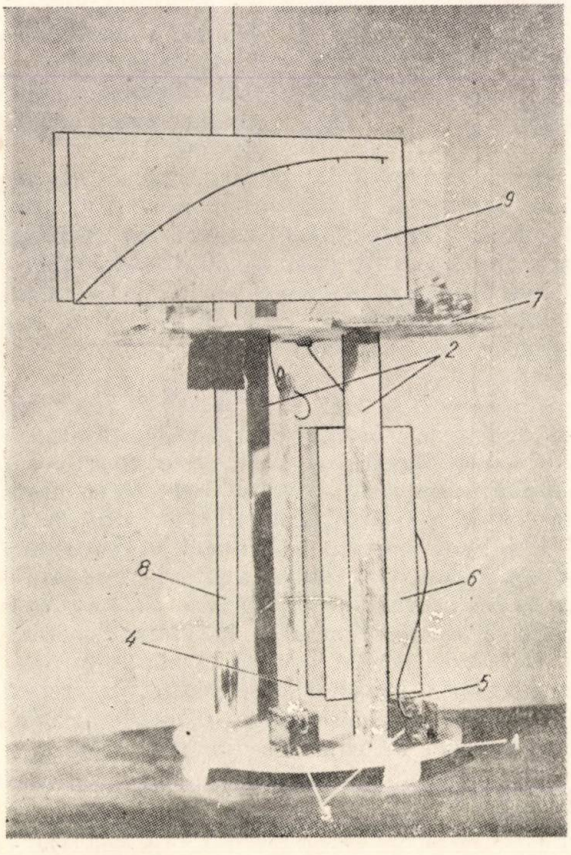


Fig. 1. Dispozitivul pentru cercetarea tensiunilor interne

Dispozitivul obişnuit pentru determinarea tensiunilor interne nu poate fi folosit în cazul cromării electrolitice, din următoarele cauze:

— Depunerile obţinute pe catodul flexibil nu sînt uniforme ca grosime şi structură.

— Nu se poate urmări cu ajutorul microscopului, prin fundul de sticlă al celulei de electroliză, devierea capătului liber al catodului, datorită netransparenţei băii de cromare.

Aceste inconveniente au fost înlăturate folosind un dispozitiv original prezentat în fig. 1.

Dispozitivul se compune din următoarele părţi:

— O placă rotundă de clorură de polivinil *1* prevăzută cu patru picioare şi două bare din textolit *2* fixate în poziţie verticală. Pe acest ansamblu se montează restul de piese ce compun dispozitivul. Pe placă sînt lipite distanţat cu clorură de polivinil, două piese paralelipipedice din textolit *3* prevăzute cu cîte o crestătură în care se fixează anodul *4* şi catodul flexibil *5*.

În crestătura piesei ce fixează catodul este lipită pentru contact electric, o foiţă de platină de care este sudat un fir tot de platină, suficient de lung astfel încît să depăşească nivelul băii de cromare cu 3 — 4 cm.

— O piesă pentru canalizarea liniilor de forţă *6* spre catodul flexibil confecţionată din clorură de polivinil.

Această piesă împreună cu catodul flexibil se fixează în paralelipipedul de textolit, prin împănare.

Deschiderea interioară a piesei este cu circa 2 mm mai mare decît lăţimea catodului flexibil, astfel încît permite acestuia curbarea în timpul experienţei, fără nici un pericol de frecare cu pereţii laterali.

— Un capac de clorură de polivinil *7* susţinut de cele două bare verticale din textolit.

În capac sînt practicate trei orificii avînd următoarele destinaţii: prin două orificii trec conductorii care merg la anod şi catod, iar în al treilea orificiu se introduce termometrul *8*.

Pe o lungime de circa 5 cm capacul are o tăietură lată de 1,5 mm pentru a permite devierea acului indicator, care face corp comun cu catodul flexibil.

— O scală gradată în milimetri *9* montată în poziţie verticală pe capac, în faţa căreia se deplasează acul indicator astfel încît să se poată

citi în orice moment valoarea săgeții catodului curbat în timpul cromării.

Dispozitivul astfel constituit se introduce într-un vas de sticlă de mărime corespunzătoare, care conține electrolitul obținîndu-se în modul acesta celula de electroliză.

Drept catod s-au folosit fășii de oțel netratat, din care se confecționează lamele de ras, avînd dimensiunile: lungimea 65 mm, lățimea 8 mm și grosimea 0,078 mm.

Ca și la studiul porozității, raportul dintre suprafața anodului de plumb cu 7% Sb și suprafața catodului s-a ales egal cu 2/3.

Acul indicator, fixat la capătul superior al catodului, are dimensiunile: lungimea 75 mm și diametrul 0,08 mm.

Pregătirea catozilor înainte de experimentare a constat din:

— șlefuirea foarte fină;
— măsurarea grosimii cu optimetrul;
— cîntărirea la balanța analitică după o prealabilă degresare;
— acoperirea uneia din fețele catodului cu un strat subțire de lac de bachelită (grosime circa 10μ).

Au fost experimentate trei băi de cromare pentru care raportul CrO_3/SO_4^{2-} este egal cu 100, la temperaturile de lucru 50 și 55°C.

Experiențele au decurs în modul următor:

Celula de electroliză a fost introdusă în termostat și ținută, fără a trece curentul electric prin ea, pînă s-a ajuns la temperatura de lucru.

În momentul închiderii circuitului se pune în funcțiune cronometrul pentru a măsura timpul care corespunde pentru fiecare 0,25 mm săgeată.

În general, s-a mers cu măsurarea timpului pînă în jurul a 3 mm săgeată.

După terminarea experienței se îndepărtează cu acetonă stratul de bachelită de pe catod, apoi acesta este cîntărit și măsurat din nou.

Tabela 1

Variația săgeții catodului flexibil cu timpul pentru baia de cromare nr. 1.

Săgeata catodului curbat mm	Timpul necesar curbării catodului (minute) pentru următoarele densități de curent și temperaturi:					
	20 A/dm²	30 A/dm²		40 A/dm²		50 A/dm²
	50°C	50°C	55°C	50°C	55°C	55°C
0,25	0^{50}	0^{35}	1^{00}	0^{30}	0^{40}	0^{20}
0,50	1^{30}	0^{50}	1^{35}	0^{50}	1^{15}	0^{40}
0,75	2^{15}	1^{20}	2^{17}	1^{10}	1^{40}	1^{05}
1,00	3^{00}	2^{05}	3^{00}	1^{30}	2^{10}	1^{25}
1,25	3^{45}	2^{40}	3^{40}	1^{50}	2^{40}	1^{50}
1,50	4^{28}	3^{10}	4^{28}	2^{15}	3^{15}	2^{10}
1,75	5^{15}	3^{40}	5^{20}	2^{40}	3^{50}	2^{30}
2,00	6^{05}	4^{20}	6^{05}	3^{07}	4^{30}	3^{00}
2,25	6^{50}	4^{55}	6^{50}	4^{40}	5^{10}	3^{25}
2,50	7^{45}	5^{35}	7^{35}	4^{12}	5^{50}	4^{00}
2,75	8^{40}	6^{20}	8^{25}	4^{50}	6^{30}	4^{30}
3,00	9^{30}	7^{00}	—	5^{24}	7^{20}	5^{05}
3,25	10^{20}	7^{45}	—	5^{59}	8^{10}	5^{40}
3,50	11^{10}	8^{32}	—	6^{45}	9^{05}	—

Rezultatele experimentale obținute cu bare de cromare nr. 1, avînd compoziția:

CrO_3 : 150 g/l
Cr_2O_3 : 0,68 g/l; $\frac{CrO_3}{SO_4^{2-}} = 100$
SO_4^{2-} : 1,50 g/l

sînt prezentate în tabela 1 și fig. 2 și 3.

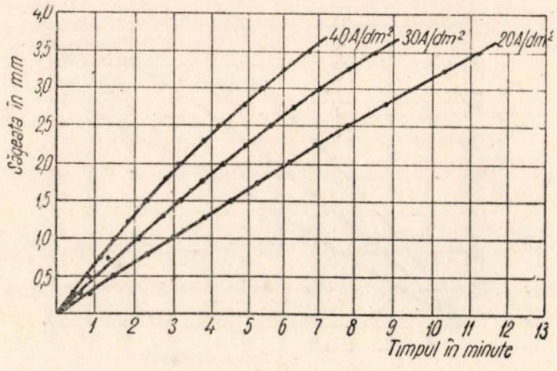


Fig. 2. Variația săgeții catodului flexibil cu timpul de cromare la temperatura de 50°C (baia nr. 1).

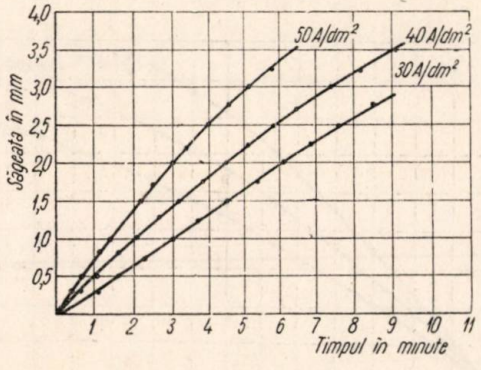


Fig. 3. Variația săgeții catodului flexibil cu timpul de cromare la temperatura de 55°C (baia nr. 1).

Tabela 2

Variația săgeții catodului flexibil cu timpul pentru baia de cromare nr. 2

Săgeata catodului curbat, mm	Timpul necesar curbării catodului (minute) pentru următoarele densități de curent și temperaturi:					
	20 A/dm²	30 A/dm²		40 A/dm²		50 A/dm²
	50°C	50°C	55°C	50°C	55°C	55°C
0,25	1^{00}	0^{40}	0^{50}	0^{20}	0^{45}	0^{30}
0,50	2^{00}	1^{10}	1^{37}	0^{45}	1^{14}	1^{00}
0,75	2^{50}	1^{40}	2^{15}	1^{10}	1^{40}	1^{20}
1,00	3^{40}	2^{10}	2^{55}	1^{30}	2^{10}	1^{50}
1,25	4^{20}	2^{45}	3^{40}	1^{55}	2^{40}	2^{10}
1,50	5^{00}	3^{17}	4^{30}	2^{17}	3^{20}	2^{35}
1,75	5^{50}	3^{55}	5^{25}	2^{40}	4^{00}	3^{05}
2,00	6^{50}	4^{40}	6^{25}	3^{07}	4^{40}	3^{30}
2,25	7^{45}	5^{25}	7^{28}	3^{30}	5^{28}	4^{00}
2,50	8^{45}	6^{10}	8^{30}	4^{00}	6^{00}	4^{25}
2,75	9^{50}	6^{47}	9^{38}	4^{35}	6^{50}	5^{00}
3,00	—	7^{32}	10^{50}	5^{10}	7^{40}	5^{35}
3,25	—	8^{20}	12^{10}	—	8^{45}	6^{10}
3,50	—	9^{05}	—	—	9^{55}	6^{55}
3,75	—	—	—	—	11^{00}	7^{40}
4,00	—	—	—	—	—	8^{40}

Rezultatele obținute cu baia de cromare nr. 2, avînd compoziția:

CrO_3 : 250 g/l
Cr_2O_3 : 1,20 g/l; $\frac{CrO_3}{SO_4^{2-}} = 100$
SO_4^{2-} : 2,50 g/l

sînt prezentate în tabela 2 și fig. 4 și 5.

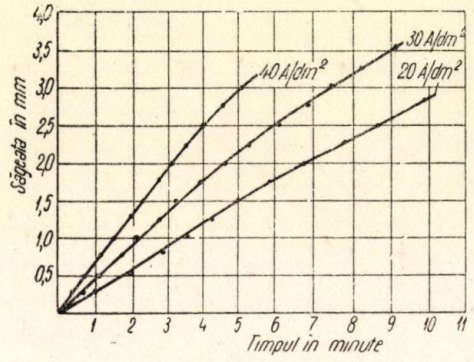


Fig. 4. Variația săgeții catodului flexibil cu timpul de cromare la temperatura de 50°C (baia nr. 2).

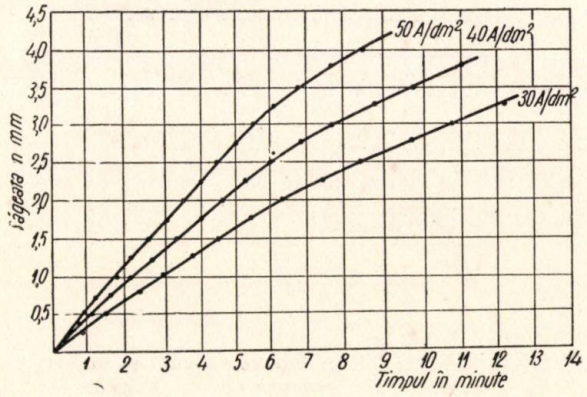


Fig. 5. Variația săgeții catodului flexibil cu timpul de cromare la temperatura de 55°C (baia nr. 2).

Tabela 3

Variația săgeții catodului flexibil cu timpul pentrn baia de cromare nr. 3

Săgeata catodului flexibil mm	Timpul necesar curbării catodului (minute) pentru următoarele densități de curent și temperaturi:					
	20 A/dm²	30 A/dm²		40 A/dm²		50 A/dm²
	50°C	50°C	55°C	50°C	55°C	55°C
0,25	1^{30}	0^{55}	1^{00}	0^{35}	0^{50}	0^{35}
0,50	2^{25}	1^{25}	1^{40}	0^{55}	1^{15}	1^{00}
0,75	3^{15}	2^{00}	2^{20}	1^{20}	1^{45}	1^{20}
1,00	4^{12}	2^{35}	3^{05}	1^{44}	2^{15}	1^{40}
1,25	5^{07}	3^{15}	3^{50}	2^{07}	2^{50}	2^{05}
1,50	6^{05}	3^{55}	4^{40}	2^{40}	3^{30}	2^{35}
1,75	7^{17}	4^{40}	5^{40}	3^{17}	4^{10}	3^{10}
2,00	8^{37}	5^{30}	6^{45}	3^{55}	5^{00}	3^{45}
2,25	9^{52}	6^{15}	7^{50}	4^{45}	5^{30}	4^{25}
2,50	11^{37}	7^{15}	9^{00}	5^{30}	6^{45}	5^{15}
2,75	13^{30}	8^{20}	—	6^{20}	7^{40}	6^{05}
3,00	15^{40}	9^{30}	—	7^{15}	8^{40}	7^{00}
3,25	—	10^{40}	—	8^{20}	9^{45}	8^{00}
3,50	—	—	—	9^{30}	—	—

Rezultatele obținute cu baia de cromare nr. 3, avînd compoziția:

CrO_3 : 350 g/l
Cr_2O_3 : 1,90 g/l; $\frac{CrO_3}{SO_4^{2-}} = 100$
SO_4^{2-} : 3,50 g/l

sînt prezentate în tabela 3 și fig. 6 și 7.

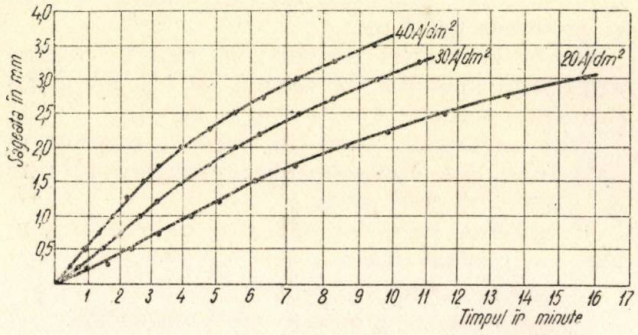


Fig. 6. Variația săgeții catodului flexibil cu timpul de cromare la temperatura de 50°C. (baia nr. 3).

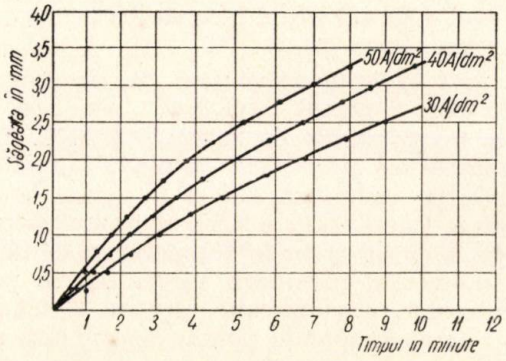


Fig. 7. Variația săgeții catodului flexibil cu timpul de cromare la temperatura de 55°C. (baia nr. 3)

Rezultatele experimentale prezentate pentru cele trei băi de cromare au fost apoi prelucrate după cum urmează.

S-a determinat mai întîi grosimea straturilor de crom de pe catodul flexibil, folosind greutatea metalului depus și apoi verificarea acestor grosimi prin măsurarea directă la optimetru (tabela 4)

Tabela 4

Grosimile straturilor de crom depuse pe catodul flexibil la sfîrșitul experiențelor, în microni

Densitatea de curent catodică A/dm²	Baia nr. 1		Baia nr. 2		Baia nr. 3	
	Temperatura		Temperatura		Temperatura	
	50°C	55°C	50°C	55°C	50°C	55°C
20	2,1	—	1,8	—	2,7	—
30	2,5	2,2	2,4	2,6	2,7	1,7
40	2,6	3,3	1,8	3,4	3,1	2,6
50	—	2,8	—	3,0	—	2,6

Cunoscînd grosimea și timpul în care a avut loc depunerea cromului, s-a calculat timpul după care se obține un strat gros de 0,5 μ. Cu

această valoare s-au determinat timpii pentru diferite grosimi ale stratului, ajungînd pînă la valoarea de 3μ

Din curbele săgeată — timpul de cromare, prezentate în fig. 2 — 7, se citesc valorile săgeților care corespund timpilor determinați în modul arătat mai sus.

În felul acesta s-au obținut datele necesare trasării curbelor săgeată-grosimea stratului de crom.

În tabelele 5 — 7 și fig. 8 — 13 sînt prezentate variația săgeții catodului flexibil cu grosimea stratului de crom.

Tabela 5

Valorile săgeții catodului flexibil la diferite grosimi ale stratului de crom pentru baia de cromare nr. 1

Temperatura de cromare 0C	Grosimea stratului de crom μ	Timpul necesar curbării catodului (minute) pentru următoarele densități de curent				Săgeata catodului curbat (mm) pentru următoarele densități de curent			
		20 A/dm²	30 A/dm²	40 A/dm²	20 A/dm²	30 A/dm²	40 A/dm²	50 A/dm²	
50	0,5	2^{28}	1^{42}	1^{25}	—	0,80	0,80	0,90	—
	1,0	4^{56}	3^{24}	2^{50}	—	1,75	1,63	1,85	—
	1,5	7^{24}	5^{06}	4^{15}	—	2,40	2,35	2,60	—
	2,0	9^{52}	6^{45}	5^{40}	—	3,10	2,90	3,20	—
	2,5	12^{20}	8^{30}	7^{05}	—	3,65	3,50	3,75	—
	3,0	14^{48}	10^{12}	8^{30}	—	—	—	—	—
55	0,5	—	2^{10}	1^{31}	1^{10}	—	0,70	0,65	0,80
	1,0	—	4^{20}	3^{02}	2^{20}	—	1,45	1,40	1,60
	1,5	—	6^{30}	4^{33}	3^{30}	—	2,17	2,05	2,30
	2,0	—	8^{40}	6^{04}	4^{40}	—	2,75	2,60	2,85
	2,5	—	10^{50}	7^{35}	5^{50}	—	3,25	3,10	3,35
	3,0	—	13^{00}	9^{06}	7^{00}	—	—	3,55	3,70

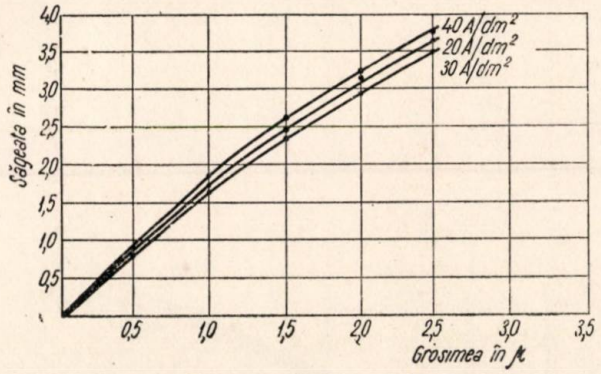


Fig. 8. Variația săgeții catodului flexibil cu grosimea stratului de crom la temperatura de 50°C. (baia nr. 1).

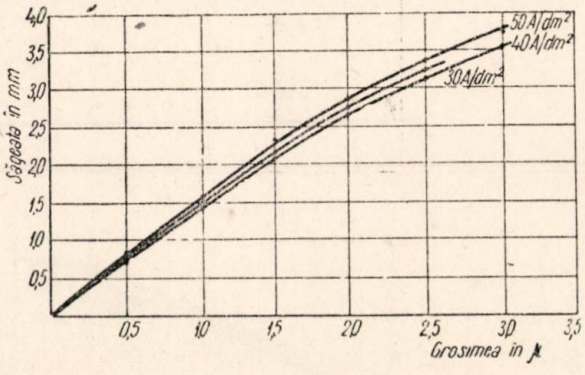


Fig. 9. Variația săgeții catodului flexibil cu grosimea stratului de crom la temperatura de 55°C. (baia nr. 1)

Tabela 6

Valorile săgeții catodului flexibil la diferite grosimi ale stratului de crom pentru baia de cromare nr. 2

Temperatura de cromare C	Grosimea stratului de crom μ	Timpul necesar curbării catodului (minute) pentru următoarele densități de curent:				Săgeata catodului curbat (mm) pentru următoarele densități de curent.			
		20 A/dm²	30 A/dm²	40 A/dm²	50 A/dm²	20 A/dm²	30 A/dm²	40 A/dm²	50 A/dm²
50	0,5	2^{47}	1^{50}	1^{26}	—	0,75	0,75	0,83	—
	1,0	5^{34}	3^{40}	2^{50}	—	1,65	1,60	1,80	—
	1,5	8^{20}	5^{30}	4^{18}	—	2,40	2,30	2,60	—
	2,0	11^{07}	7^{20}	5^{45}	—	3,05	2,90	3,25	—
	2,5	13^{55}	9^{10}	7^{12}	—	—	3,45	3,70	—
	3,0	16^{42}	11^{00}	8^{36}	—	—	—	—	—
55	0,5	—	2^{15}	1^{35}	1^{20}	—	0,75	0,75	0,75
	1,0	—	4^{30}	3^{10}	2^{40}	—	1,50	1,40	1,55
	1,5	—	6^{45}	4^{45}	4^{00}	—	2,10	2,00	2,25
	2,0	—	9^{00}	6^{20}	5^{20}	—	2,60	2,55	2,80
	2,5	—	11^{15}	7^{55}	6^{40}	—	3,10	3,00	3,35
	3,0	—	13^{30}	9^{30}	8^{00}	—	3,50	3,40	3,75

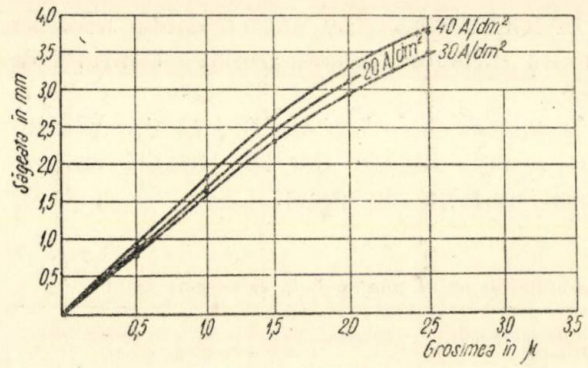


Fig. 10. Variaţia săgeţii catodului flexibil cu grosimea stratului de crom la temperatura de 50°C. (baia nr. 2)

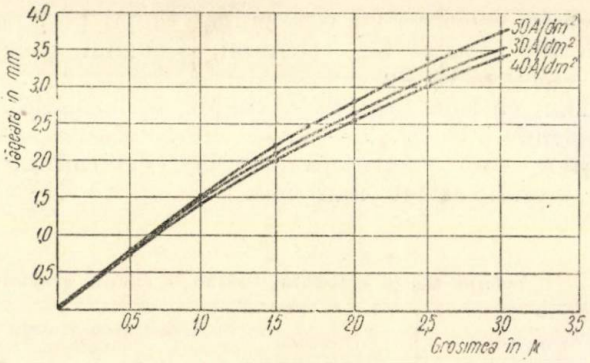


Fig. 11. Variaţia săgeţii catodului flexibil cu grosimea stratului de crom la temperatura de 55°C. (baia nr. 2).

Tabela 7

Valorile săgeţii catodului flexibil la diferite grosimi ale stratului de crom pentru baia de cromare nr. 3

Temperatura de cromare °C	Grosimea stratului de crom μ	Timpul necesar curbării catodului (minute) pentru următoarele densităţi de curent:				Săgeata catodului curbat (mm) pentru următoarele densităţi de curent:			
		20 A/dm²	30 A/dm²	30 A/dm²	40 A/dm²	20 A/dm²	30 A/dm²	40 A/dm²	50 A/dm²
50	0,5	3^{10}	2	1^{35}	—	0,75	0,75	0,80	—
	1,0	6^{20}	4	3^{10}	—	1,50	1,50	1,60	—
	1,5	9^{30}	6	4^{45}	—	2,20	2,15	2,25	—
	2,0	12^{40}	8	6^{20}	—	2,70	2,65	2,75	—
	2,5	15^{60}	10	7^{55}	—	—	3,10	3,20	—
	3,0	19^{00}	12	9^{30}	—	—	3,45	3,55	—
55	0,5	—	2^{20}	1^{40}	1^{25}	—	0,75	0,75	0,75
	1,0	—	4^{40}	3^{20}	2^{50}	—	1,50	1,45	1,55
	1,5	—	7^{00}	5^{00}	4^{15}	—	2,05	2,00	2,10
	2,0	—	9^{20}	6^{40}	5^{40}	—	2,55	2,50	2,60
	2,5	—	11^{40}	8^{20}	7^{05}	—	2,95	2,90	3,05
	3,0	—	14^{00}	10^{00}	8^{30}	—	—	3,25	3,40

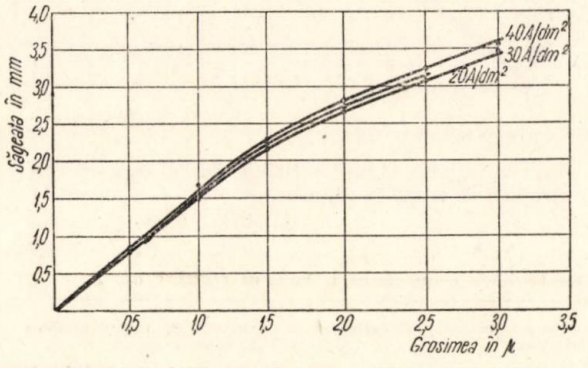


Fig. 12. Variaţia săgeţii catodului flexibil cu grosimea stratului de crom la temperatura de 50°C. (baia nr. 3)

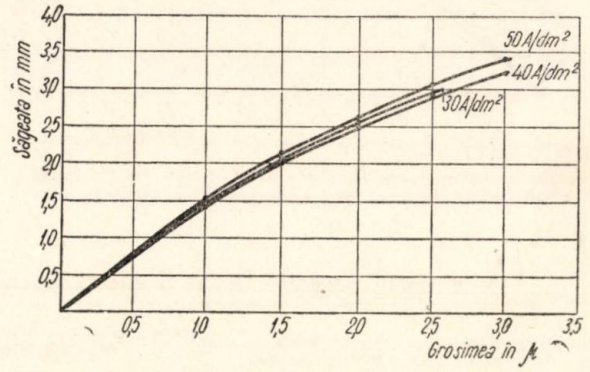


Fig. 13. Variaţia săgeţii catodului flexibil cu grosimea stratului de crom la temperatura de 55°C. (baia nr. 3).

Cunoscîndu-se săgeata catodului şi grosimea stratului de crom s-a putut calcula valoarea tensiunilor interne, aplicînd următoarea ecuaţie:

$$\sigma = \frac{4}{3} \cdot \frac{E \cdot S^2 \cdot Z}{t \cdot l^2}$$

σ este valoarea tensiunilor interne, în kg/cm² în care:

σ — este valoarea tensiunilor interne, în kg/cm;
E — modulul de elasticitate al cromului egal cu 2.10^6 kg/cm²,
t — grosimea depunerii de crom, în cm;
S — grosimea catodului flexibil, în cm;
l — lungimea catodului, în cm;
Z — săgeata curburii catodului în cm.

Valorile tensiunilor interne obţinute cu această ecuaţie sînt prezentate în tabelele 8 — 10.

Tabela 8

Valorile tensiunilor interne la diferite grosimi ale stratului de crom pentru baia nr. 1

Temperatura de cromare °C	Grosimea stratului de crom μ	Tensiunile interne în stratul de crom (kg/cm²) pentru următoarele densități de curent:			
		20 A/dm²	30 A/dm²	40 A/dm²	50 A/dm²
50	0,5	6 100	6 100	6 850	—
	1,0	6 620	6 200	7 030	—
	1,5	6 100	5 950	6 700	—
	2,0	5 900	5 500	6 080	—
	2,5	5,550	5 300	5 700	—
55	0,5	—	5 320	4 950	6 090
	1,0	—	5 500	5 320	6 090
	1,5	—	5 500	5 200	5 810
	2,0	—	5 220	4 950	5 410
	2,5	—	4 940	4 710	5 100
	3,0	—	—	4 500	4 680

Tabela 9

Valorile tensiunilor interne la diferite grosimi ale stratului de crom pentru baia nr. 2

Temperatura de cromare °C	Grosimea stratului de crom μ	Tensiunile interne în stratul de crom (în kg/cm²) pentru următoarele densități de curent:			
		20 A/dm²	30 A/dm²	40 A/dm²	50 A/dm²
50	0,5	5 700	5 700	6 300	—
	1,0	6 270	6 080	6 840	—
	1,5	6 080	5 820	6 600	—
	2,0	5 800	5 500	6 170	—
	2,5	—	5 250	5 620	—
55	0,5	—	5 700	5 700	5 700
	1,0	—	5 700	5 310	5 900
	1,5	—	5 320	5 070	5 700
	2,0	—	4 950	4 850	5 310
	2,5	—	4 710	4 560	5 100
	3,0	—	4 440	4 300	4 710

Tabela 10

Valorile tensiunilor interne la diferite grosimi ale stratului de crom pentru baia nr. 3

Temperatura de cromare °C	Grosimea stratului de crom μ	Tensiunile interne în stratul de crom (kg/cm²) pentru următoarele densități de curent			
		20 A/dm²	30 A/dm²	40 A/dm²	50 A/dm²
50	0,5	5 700	5 700	6 080	—
	1,0	5 700	5 700	6 080	—
	1,5	5 570	5 440	5 700	—
	2,0	5 125	5 030	5 220	—
	2,5	—	4 720	4 860	—
	3,0	—	4 370	4 500	—
55	0,5	—	5 700	5 700	5 700
	1,0	—	5 700	5 500	5 890
	1,5	—	5 200	5 060	5 310
	2,0	—	4 850	4 750	4 940
	2,5	—	4 490	4 410	4 630
	3,0	—	—	4 110	4 300

Așa după cum rezultă din tabelele 8, 9 și 10, valorile tensiunilor interne de contracție sînt cuprinse între 4 100 și 6 800 kg/cm² și depășesc cu mult valoarea rezistenței la rupere a cromului.

Concluzii

Din examinarea rezultatelor experimentale se pot trage următoarele concluzii:

1. În timpul procesului de cromare apar tensiuni interne de contracție a căror valoare depășește rezistența la rupere a cromului, ceea ce face posibilă fisurarea depunerilor electrolitice de crom.

Această fisurare, așa după cum s-a arătat în studiul porozității, reprezintă elementul de bază pentru obținerea cromului poros.

2. În funcție de densitatea de curent catodică, tensiunile interne de contracție trec printr-un minim.

Se remarcă faptul, destul de important, că densitatea de curent, căreia îi corespunde minimumul de porozitate, este totodată și densitatea la care tensiunile interne de contracție au valoarea cea mai mică.

3. Temperatura de cromare micșorează sensibil tensiunile interne de contracție.

4. Tensiunile interne de contracție scad cu creșterea concentrației de acid cromic.

5. Densitatea de curent catodică, temperatura băii de cromare și concentrația acidului cromic acționează asupra tensiunilor interne de contracție în același sens ca și în cazul porozității, ceea ce confirmă rezultatele obținute la studiul porozității depunerilor electrolitice de crom poros.

Bibliografie

1. *Vagramian A. T.* și *Solovieva Z. A.*. Metodi issledovania protessov elektroosajdenia metallov, Moscova, 1955.
2. *Lainer V. I.* și *N. T. Kudriavțev*, Osnovi galvanostegii, Moscova 1953,
3. *Perțovski M. L.*, Poristoe hromirovanie, Moscova — Sverdlovsk, 1949.
4. *Förster*, Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig, 1922,
5. *Wyllie M. R., J.* chem. phys, 1948, 16, 52.
6. *Nemnonov A. S.*, Jurn. teh. fiziki. 1948, 18, 238
7. *Joffe F. S.*, Usp. himii, 1944, 13, 144.
8. *Arharov V. I. Nemnonov A. S.*, Jurn. teh. fiziki, 1938, 8, 1089 (Chem. Zbl., 1940, I, 984.
9. *Hothersall V. W., Hammond R. A. F.*, Trans. electrochem. Soc. 1938, 73, 26 (Chem. Zbl., 1938, I, 4376).
19. *Wright L., Hirst H., Riley T.*, Trans. Faraday Soc., 1935, 31, 1253 (Chem. Zbl., 1936, I, 169).
11. *Sasaki, Sekito*, Trans. Am. Electrochem. Soc., 1931, 59, 437.
12. *Kohlschütter*, Z. Elektrochem., 1918, 24, 300.

CUPTORUL FĂRĂ BOLTĂ PENTRU COACEREA ELECTROZILOR DE CĂRBUNE. CALCULUL ŞI CONSTRUCŢIA LUI

Ing. A. DĂSCĂLESCU
Laureat al Premiului de Stat

1. Secţia de electrozi de cărbune grafitaţi, din cadrul Uzinei „CARBOCHIM" a fost proiectată de către IPROCHIM, începînd din anul 1949. O fază tehnologică finală în fabricarea electrozilor de cărbune amorf şi una intermediară în aceea a electrozilor grafitaţi, este coacerea lor pînă la o temperatură de 1 100°C, operaţiune foarte delicată şi importantă în realizarea unor produse de calitate. Electrodul de cărbune amorf trece printr-o întreagă gamă de operaţii fizico-mecanice înainte de a ajunge la presare, unde este format în bare de secţiuni variabile la presiunea de 3—400 kg/cm². Faza finală este coacerea, care îi dă rezistenţa mecanică necesară în exploatare şi fixează caracteristicile sale electrice.

Procesul de coacere este condus după o diagramă, în care creşterea temperaturii reprezintă o curbă continuă, care ţine seamă de modul de fabricare a electrodului, de dimensiunea şi destinaţia sa (fig. 1). Compoziţia şi granulometria specifică materialului care formează pasta iniţială, cantitatea şi felul liantului, presiunea de presare şi caracteristicile fizice şi chimice ale materiei prime, sînt tot atîtea variabile care influenţează forma curbei de temperatură din diagrama de coacere.

Scopul operaţiei de coacere este de a transforma electrodul crud într-un monolit rigid, prin înglobarea granulelor de cocs în reţeaua provenită din cocsificarea liantului.

Sub influenţa căldurii, masa electrodică coxifică; degajarea gazelor trebuie să fie extrem de lentă pentru a nu influenţa porozitatea — care condiţionează rezistivitatea electrodului — iar trecerea printr-o fază plastică şi caracterul combustibil al materiei prime, cer neapărat ca la temperaturile ridicate la care se lucrează, electrodul să fie ferit de oxidare şi să fie lipsit de solicitări mecanice, care ar provoca deformări.

Cu toate că nu am citat decît o parte din factorii care influenţează procesul de coacere, ne dăm seama de complexitatea fenomenului şi de imposibilitatea de a determina prin calcul o asemenea diagramă. Experimentarea îndelungată şi migăloasă şi o standardizare strictă a fabricaţiei, permit stabilirea unei diagrame de coacere conforme. Evident, o mecanizare intensă a procesului şi o atentă urmărire de laborator sînt necesare pentru a produce electrozi de calitate uniformă în tonaje importante.

2. Cuptorul de coacere pe care autorul l-a proiectat şi construit pentru uzina CARBOCHIM, este de tipul fără boltă. Camera de coacere este asemănătoare unei camere dintr-un cuptor de cocserie, fiind de o formă paralelipipedică, cu încălzirea prin pereţii longitudinali şi pe la bază. Alegerea acestui tip a fost determinată de economia mare de material refractar, de absenţa bolţilor, care din punct de vedere mecanic dau puternice împingeri laterale şi necesită deci o construcţie capabilă să preia

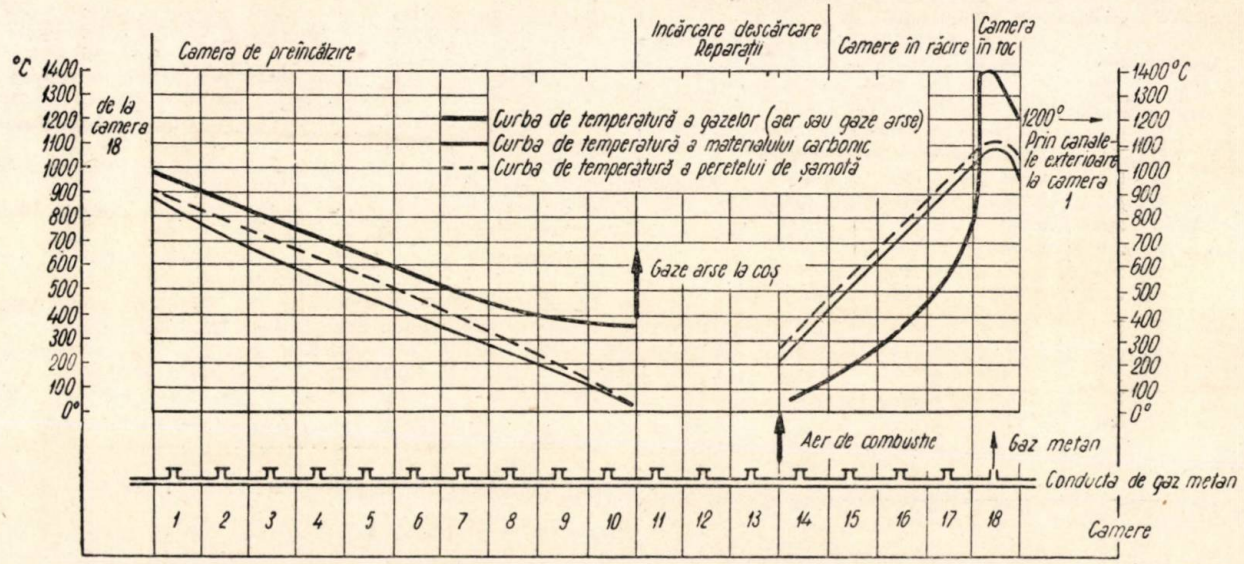


Fig. 1. Diagrama temperaturilor pe camere în timpul cînd camera 18 este în foc

aceste împingeri, și în fine de modul său de încălzire. Consumul de combustibil este minim, deoarece cuptorul lucrează cu recuperare de căldură — după cum vom vedea mai departe, astfel că gazele de combustie pot fi evacuate la temperaturi moderate, iar în camerele și

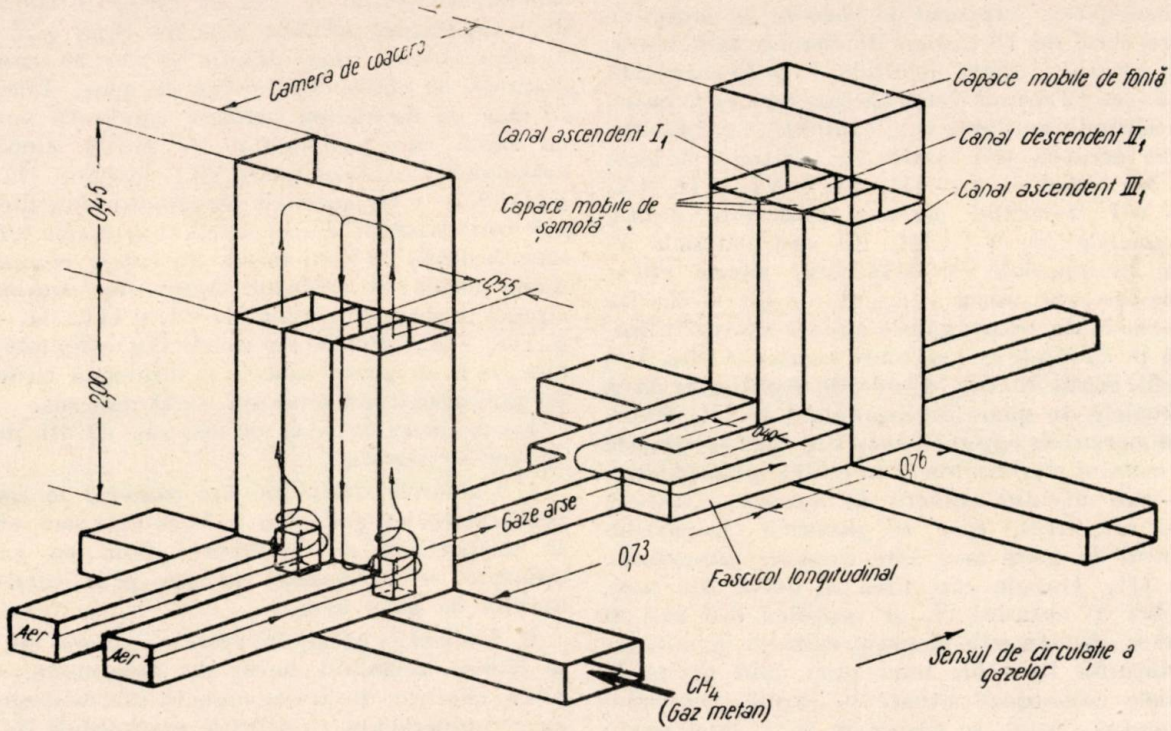


Fig. 2 *a*. Canalele de gaze formînd un fascicol longitudinal

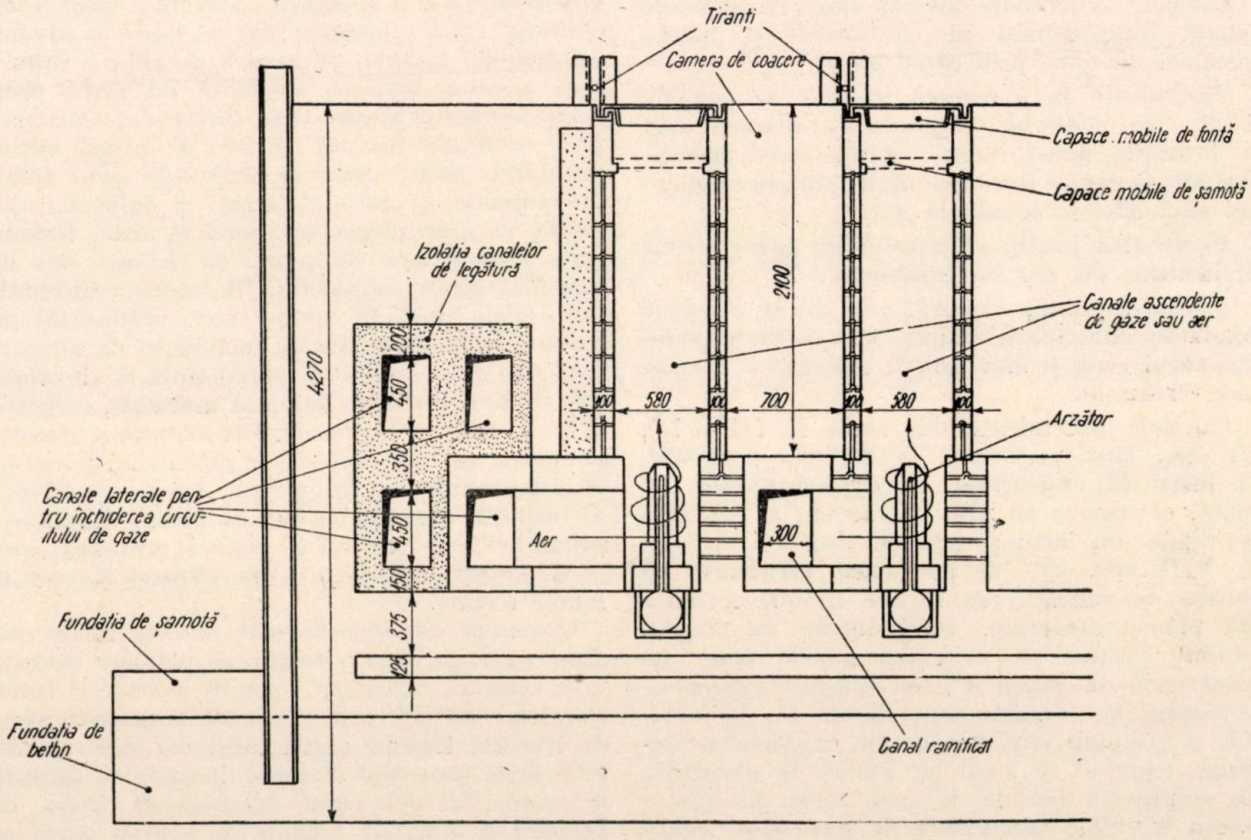


Fig. 2 *b*: Secțiune longitudinală prin cuptor

canalele de combustie se realizează un coeficient de transfer ridicat, datorită radiației reciproce a masei de gaze și a pereților de șamotă.

Constructiv, cuptorul de coacere se compune dintr-o serie de 18 camere de coacere fără boltă, fiind separate unele de altele — pe fiecare față lungă — de 12 canale verticale care formează patru fascicole independente longitudinale. (fig. 2*a* și 2*b*). Dintre acestea sînt dotate cu arzătoare de gaze (fig. 3*b*) canalele I — III, IV — VI, VII, IX, X — XII (formînd pereche două cîte două), iar canalele II, V, VIII, XI sînt canalele de retur. În canalele cu arzătoare, gazele vii — gazele arse sau aerul — circulă de jos în sus iar în canalele de retur, gazele circulă de sus în jos. Dacă în canalele cu arzătoare a seriei *A* (fig. 3 *b*) se arde gazul metan, gazele de combustie urcă în canalele de gaze (de exemplu I și III) inversează mersul în capul camerii (fig. 3*a*) și coboară prin canalul median (de exemplu II) pînă pătrunde — sub nivelul camerii de coacere — într-un canal orizontal, care se ramifică, împărțind circuitul de gaze arse spre canalele ascendente I_1 și III_1. Gazele care urcă se unesc din nou, coboară în canalul II_1, se ramifică din nou în canalele situate sub planșeul camerii următoare și continuă în acest mod pînă cînd ajung în canalele colectoare situate în capul cuptorului de coacere, unde se găsesc în total deci patru asemenea canale colectoare așezate pe două etaje (fig. 2*b*).

Canalele colectoare deviază apoi în peretele lateral longitudinal al cuptorului și închid circuitul de gaze prin capul opus.

Plecînd de la o cameră în care se aprinde focul — se vede pe diagrama de coacere cînd se întîmplă acest lucru — gazele arse circulă, răcindu-se din ce în ce mai mult, pînă în momentul cînd sînt evacuate la coș.

Pe de altă parte, arzătoarele de gaze trebuie alimentate cu aer de combustie.

Pentru aceasta, cuptorul este dotat cu două conducte colectoare mobile, una pentru introdus aerul rece și alta pentru evacuarea gazelor arse reziduale.

Canalele ascendente din seria I, III — IV, VI etc., sînt prevăzute la nivelul planșeului de lucru al cuptorului, cu capace mobile din fontă, căptușite cu plăci refractare și etanșate în rigole cu nisip; canalele descendente II, V, VIII etc. sînt de asemenea prevăzute cu capace de fontă și cu capace mobile formate din plăci refractare. Dacă dorim ca într-un anumit punct să evacuăm gazele arse, pe toată seria de canale *A* (sau *B*) așezăm capacele refractare pe canalele descendente II, V, VIII, XI, și ridicăm capacele de pe canalele ascendente, așezînd în locul lor gurile de absorbție ale conductei mobile de gaze arse; în modul acesta canalele ascendente de gaze sînt legate cu canalul colector lateral pentru gaze arse, pus în depresiune de către un exhaustor care le evacuează la coș.

Introducerea aerului de combustie se face în una din seriile *A* (sau *B*) aflate într-o zonă de temperatură situată imediat după camerele de descărcare, deci practic la 8—10 camere distanță de conducta mobilă de gaze. Intrarea se face de asemenea printr-o conductă mobilă de tablă care se închide pe gurile canalelor descendente — care acum sînt deschise (II, V, VIII, XI) — iar canalele ascendente sînt închise atît prin capacele de fontă, cît și prin cele refractare, formînd în felul acesta un capac compartiment etanș și izolator. Aerul de combustie circulă în seria de canale II — I_1 și III_1; II_1 — I_2 și III_2 etc., pînă la arzătoare (fig. 3*b*) unde se amestecă cu gazul metan și formează circuitul de gaze arse după cum am văzut mai sus.

Desprindem din cele de mai sus, că din punct de vedere termic :

1. Camerele *aflate în fața* camerei în foc se preîncălzesc cu gaze din ce în ce mai reci, cu cît se depărtează de arzătoare, pînă ce gazele epuizate se evacuează la coș prin conducta mobilă de gaze arse.

2. Camerele *aflate în spatele* camerei în foc, se răcesc încălzind aerul de combustie, care preia căldura de la camerele în răcire și ajunge cu o temperatură ridicată la arzătoarele de gaz metan.

Realizarea acestei circulații presupune o etanșare perfectă și o separare distinctă a celor două circuite. Dacă etanșarea este necesară la nivelul conductelor mobile, în canalele de zidărie refractară aceasta trebuie asigurată cu orice preț, deoarece aerul în presiune suflat de ventilator prin conducta mobilă de aer, ar putea aduce prejudicii mari, dacă ar pătrunde prin fisuri în camerele în care electrozii și împachetajul lor de cocs ar putea reacționa și arde. Executarea unei zidării refractare de calitate este de cea mai mare importanță în toate cuptoarele industriale, însă în special aici, materialul nu trebuie să prezinte numai coeficienți de dilatare uniformi și o rezistență remarcabilă la alternanțele de temperatură, dar încă muchiile, colțurile și fețele trebuie să fie uniform uzinate și șlefuite pentru a asigura o etanșare perfectă, cu rosturi de dilatare sub un milimetru. Aceste prescripții se respectă rareori, ba încă de multe ori zidăria refractară este tratată ca zidăria ordinară, ceea ce se plătește scump prin denaturarea întregului bilanț termic.

Camerele de coacere sînt situate între cele două serii de canale de gaze și primesc căldura prin conductivitate prin pereții laterali și fund. Peretele vertical, care formează suprafața mare de transfer trebuie astfel construit încît să asigure în primul rînd trecerea fluxului de căldură în condițiile cele mai avantajoase (max. de kcal/m² h °C), dar trebuie în același timp să asigure rezistența mecanică a cuptorului.

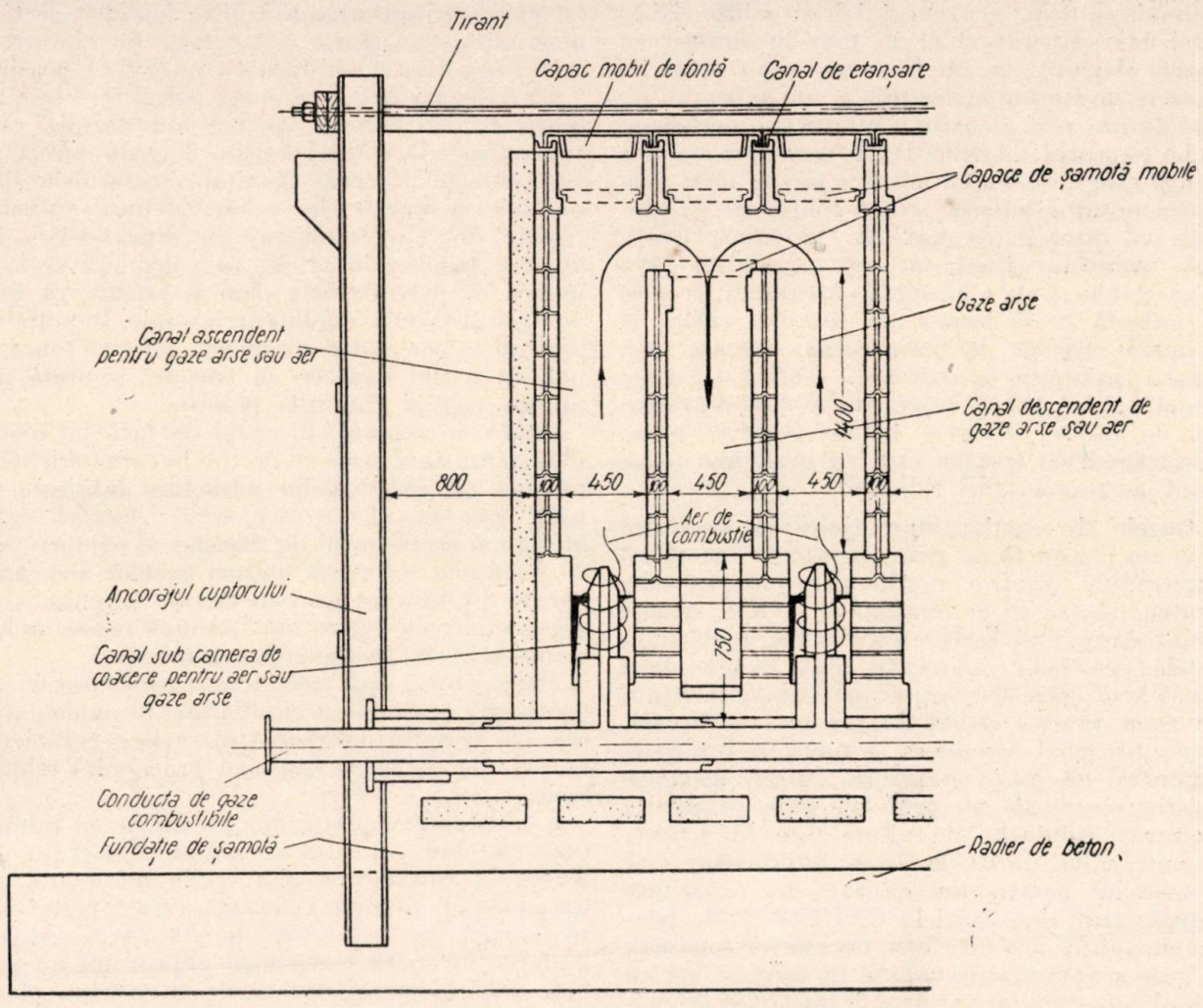


Fig. 3 *a*: Secțiune transversală

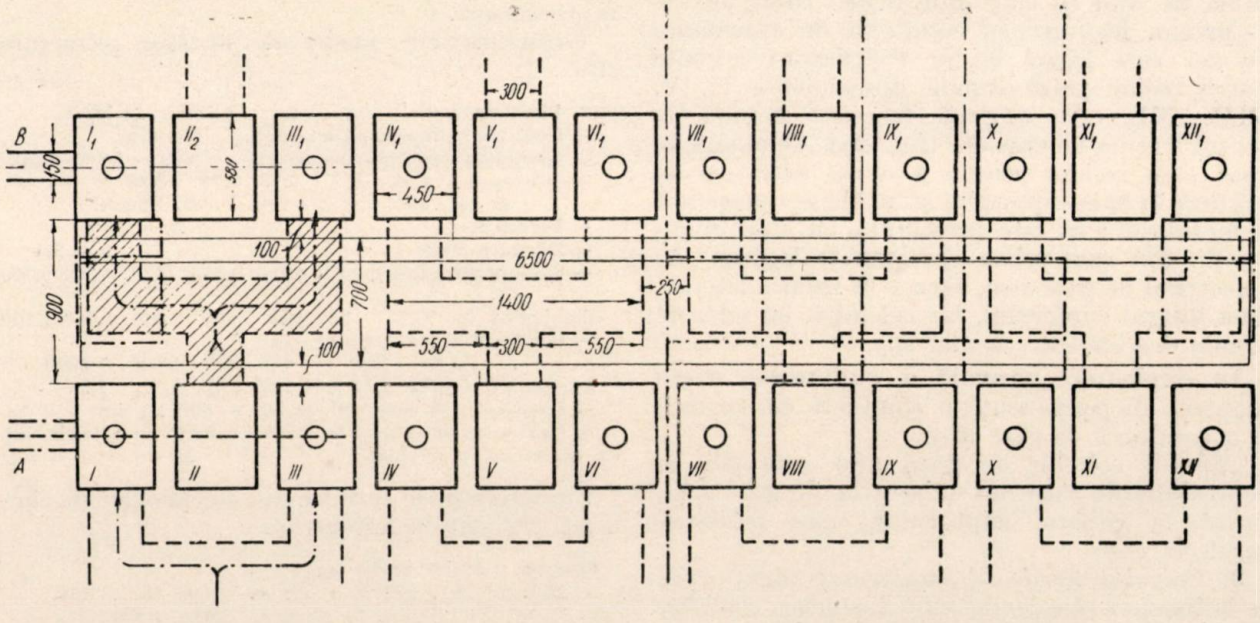


Fig. 3 *b*: Secțiune longitudinală printr-o cameră de coacere cu canalele de gaze

Peretele subțire are avantajul de a realiza căderi mici de temperatură de la fața în contact cu gazele fierbinți la cea în contact cu masa de coacere formată din electrozi și împachetajul lor (denumită mai departe : monolitul carbonic).

La cuptorul CARBOCHIM grosimea acestor pereți este de 100 mm, adică o medie între grosimea minimă admisă pentru materiale de calitate (65 mm) și cea maximă (125 mm). Grosimea peretelui joacă un rol important prin capacitatea sa de a înmagazina căldură, ceea ce se reflectă în uniformizarea fluxului caloric și evitarea zonelor de temperaturi variate de-a lungul suprafeței încălzitoare. Volantul termic are un rol tot atît de important în timpul perioadei de răcire, deoarece la temperaturi joase, coeficientul de transfer este cu mult mai redus decît la temperaturi ridicate.

Gazele de combustiune ajung la arzătoare printr-o conductă de gaze așezată în exteriorul cuptorului, printr-o ramificație independentă pentru fiecare șir de arzătoare I — XII. Atunci cînd o cameră de coacere este în foc, toate robinetele celorlalte ramificații sînt închise. Deși canalele de gaze sînt larg dimensionate pentru a nu avea practic căderi de presiune anormale, totuși s-a găsit necesar să se monteze o a doua conductă de gaze pe latura opusă, deoarece arzătoarele finale nu primeau gaze suficiente. Așezarea conductei de alimentare în zidărie, într-un canal izolat la baza cuptorului, este admisibilă pentru un cuptor de capacitate redusă, cum este cazul la CARBOCHIM; pentru capacități mai mari este necesar ca conducta de gaze și ramificațiile sale să fie așezate într-un subsol accesibil, iar variația diametrului orificiilor de gaz să reprezinte fidel curba de cădere de presiune de-a lungul liniei de arzătoare.

Conducta de aer rece este construită din tablă de oțel cu cinci ramificații corespunzînd — prima, legăturii cu conducta de alimentare cu aer rece legată la un ventilator; celelalte patru, celor patru canale descendente II, V, VIII, XI, care asigură trecerea aerului în sensul circulației gazelor. (fig. 2*a*). Conducta de gaze este izolată pentru a evita radiațiile de căldură în hala cuptorului și încălzirea exagerată a metalului; ea este prevăzută cu cinci ramificații, din care prima corespunde legăturii cu colectorul de gaze arse, așezat în zidăria laterală de-a lungul cuptorului, iar celelalte, cu seria de canale descendente ca mai sus.

În exploatare normală a cuptorului, avem montate în permanență o conductă de aer rece și o conductă de gaze arse.

Canalul colector de gaze arse este pus în depresiune de către un exhaustor de gaze arse, situat la capătul cuptorului, care refulează gazele la coș.

3. *Calculul termic al cuptorului.* Menționăm de la început că calculul unui asemenea complex termic nu poate fi decît orientativ, deoarece nu există identitate absolută între fenomenele termice admise în teoria transferului de căldură și cele ce se petrec în realitate în cuptorul de coacere.

În toate formulele care dau parametrii termici teoretici, se admite că regimul termic este staționar, adică temperatura într-un punct al peretelui nu variază în timp, izotermele sînt paralele cu suprafețele camerei iar liniile fluxului caloric sînt perpendiculare cu suprafețele — limită și paralele între ele. Se consideră de asemenea că peretele este plan și infinit, că este omogen și că nu avem fluxuri laterale. În practică însă nu se pot realiza asemenea condiții funcționale și avînd deaface cu corpuri limitate, nu putem neglija fluxurile laterale.

Afară de aceasta, în cazul de față nu avem pînă acum date certe cu privire la caracteristicile termice ale materialelor refractare fabricate în țară, sau ale electrozilor cruzi; factorii care afectează coeficientul de transfer al căldurii (α), de exemplu, influența naturii gazelor arse provenite din arderea gazului metan romînesc și a suprafețelor cu rugozitate specifică refractarelor romînești, sînt complet necunoscuți.

Proiectantul însă trebuie să seziseze aceste zone incerte și să creeze posibilități în exploatare, care să permită adaptarea diverșilor parametri la valorile necesare realizării procesului tehnologic.

3.1. Înzidirea cuptorului s-a făcut cu refractare în care s-a utilizat argila refractară de Anina în amestec cu alte argile refractare, cu un adaos de alumină calcinată, care a permis să se atingă un conținut de 38—44% Al_2O_3. Arderea în epoca construirii cuptorului nu era bine pusă la punct, mai ales pentru unele piese speciale constituind partea inferioară a cuptorului (canalele de gaze). Totuși în exploatare aceste piese s-au comportat mulțumitor și au rezistat în perfecte condiții atacului gazelor și temperaturii.

Caracteristicile medii ale acestor refractare sînt :

— Punct de topire 1 760 ... 1 785°C
— Deformare sub sarcină la 1 400°C 4 — 6%
— Greutatea specifică (comercială) 1 800 — 1 900 kg/m³
— Dilatare 0,5 0,54 0,7 0,75 0,78 0,82 %
la 750, 850, 1 000, 1 100, 1 300, 1 500°C
— Porozitate 25 — 30%
— Duritate Mohs 2 — 2,5
— Căldura specifică *cp* 0,237 0,250 0,272, 0,287 0,298 0,305

(kca/kg°C) la °C 200 400 600 800 1 000 1 200
— Conductivitatea termică (λ)
la 0 200 400 600 800 1 000 1 200°C
kcal/m h°C = 0,92 0,97 1,03 1,05 1,15 1,21 1,28
— Rezistența la compresiune 300 — 800 kg/cm²
— Cantitatea de șamotă formînd o cameră cu canalele sale de combustie și circulație. 22 t

Caracteristicile termice ale electrozilor de cărbune [8] sînt următoarele :

Căldura specifică medie (c_{pm}) :
°C 26...76 26...282 26...538 40...892 48...1 180
56...1 450
0,168 0,200 0,234 0,314 0,351 0,387 kcal/kg°C

Conductivitatea termică este dată în figura 4; monolitul carbonic care formează umplutura camerii de coacere, cu o greutate specifică aproximativ de 1 500—1 600 kg/m³, se apropie de datele indicate pentru cărbunele grafitic.

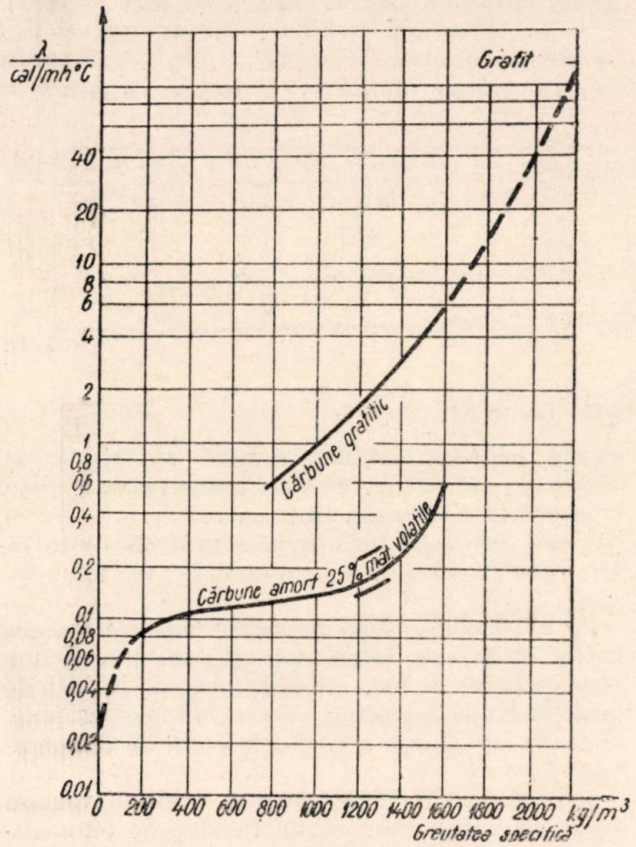


Fig. 4. Coeficienții de conductivitate termică a cărbunelui și grafitului

Dimensiunile principale ale cuptorului sînt date de gabaritul camerii de coacere (încărcătura utilă) și de diagrama de coacere admisă. Cu o cameră de dimensiuni 0,7 m lățime × 6,5 m lungime × 2,00 m înălțime, obținem următoarele șarje pe cameră:

diametru electrod mm	bucăți cameră	greutatea electrozilor		împachetaj kg	total kg/ cameră
		kg/m	kg cameră		
100×1 500	360	12,20	6 600	3 000	9 600
150×1 500	160	27,55	6 600	3 000	9 600
200×1 500	90	48,50	6 600	3 000	9 600
300×1 500	39	110,00	6 500	3 100	9 600
400×1 500	19	195,00	5 500	4 100	9 600
450×1 500	13	246,00	4 800	4 800	9 600

— electrozi pe cameră, medie 6 100 kg
— numărul de cicluri pe cameră 365/37 = aproximativ 10
— producția anuală pentru 18 camere 18. 6,1 t. 10 cicluri = = 1 100 t.
— volumul util al unei camere 9,6 m³
— încărcătura totală a unei camere aproximativ 10 t.

3.2. Calculul pierderilor de căldură prin pereți prin radiație și conductivitate se poate face prin aproximație pentru temperaturi constante ale regimului mediu, maxim și minim ale șirului de camere, printr-o metodă uzuală [2], obținîndu-se

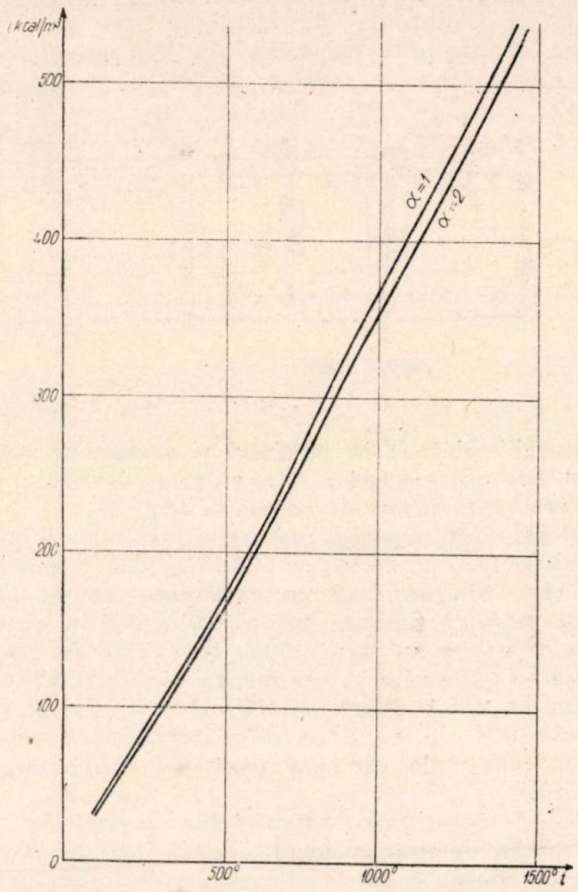


Fig. 5. Diagrama pentru determinarea entalpiei gazelor arse rezultate din combustiunea gazului natural românesc

rezultate orientative după un calcul deajuns de complicat. Noi am admis o pierdere prin suprafețele laterale de 700—1 000 kcal/m²h, conducîndu-ne în special după măsurătorile practice

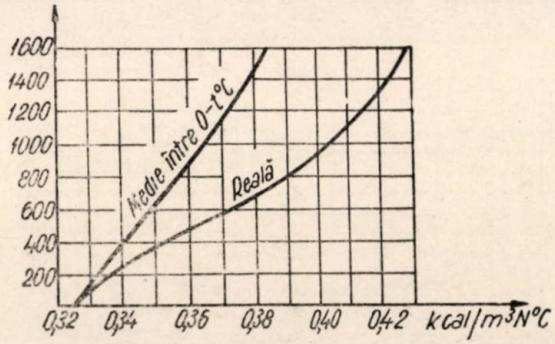


Fig. 6. Căldura specifică a gazelor arse de gaz metan cu 15% exces de aer (după Gorănescu)

publicate în tratatele de specialitate, și care dau, pentru temperaturi interioare și a gazelor evacuate apropiate de cifrele noastre, pierderile de

căldură prin pereți, variind între 662—1 127 kcal/m²h.

În momentul construcției cuptorului (1950) nu se fabrica în țară lîna minerală, iar fabricația maselor izolatoare de kieselgur era încă în fază de început. De aceea am fost nevoiți să întrebuințăm ca izolant praful de diatomit superioară. Admitem că această variație este neglijabilă, astfel că în aceste canale domnește temperatura de combustie, sau cea corespunzătoare entalpiei gazelor arse (sau aerului cald):

c. în interiorul canalelor ascendente și descendente în spatele camerei în foc, temperatura aerului crește uniform, deoarece camerele în

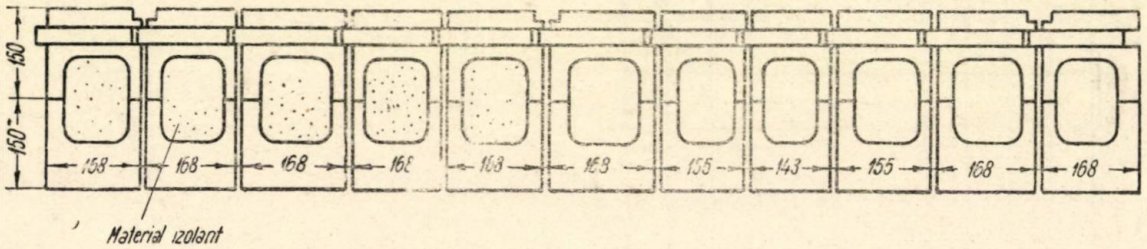


Fig. 7. Izolația laterală a cuptorului

natural, calcinat în prealabil și așezat în unul sau mai multe straturi între zidăria cuptorului și zidăria exterioară de protecție (fig. 7).

Menționăm că astăzi, izolarea cuptoarelor industriale se face cu succes cu lînă minerală în zonele în care temperatura nu depășește 800°C, iar peste această temperatură se utilizează în străinătate exclusiv vermiculita, care este un șist micaceu expandat și care rezistă pînă la 1 300°C. Dăm în două diagrame (fig. 8 *a* și fig. 8 *b*) coeficienții de conductivitate termică a celor două materiale de bază pentru izolarea cuptoarelor.

3.3. Determinarea suprafețelor de transfer a camerelor de coacere condiționează întregul proces tehnologic și construcția cuptorului. Caracteristicile termice ale procesului sînt următoarele:

a. temperatura variază în timp, cu creșteri mici orare, de-a lungul unui ciclu de coacere. Curba de temperatură se deplasează uniform în sensul circulației gazelor, astfel că fiecare cameră parcurge diagrama de coacere într-un ritm determinat:

b. în interiorul canalelor ascendente în foc, temperatura variază de la bază spre partea răcire cedează căldura aerului suflat pentru răcire și combustie. Pentru temperaturile joase coeficienții de transfer sînt mai reduși și camerele nu mai prezintă suficientă suprafață de transfer, ceea ce dă o altă formă curbei de temperatură;

d. în canalele descendente din spațiul camerei în foc și în cele ascendente și descendente din fața camerei în foc, temperatura scade în mod uniform după diagramă, prezentînd aceleași fenomene de aplatizare a curbei în zona de temperatură scăzută;

e. coeficientul de transfer al căldurii variază de la cameră la cameră, în funcție de temperatura gazelor (sau a camerii), căci pe măsură ce acestea se răcesc, efectul radiației scade.

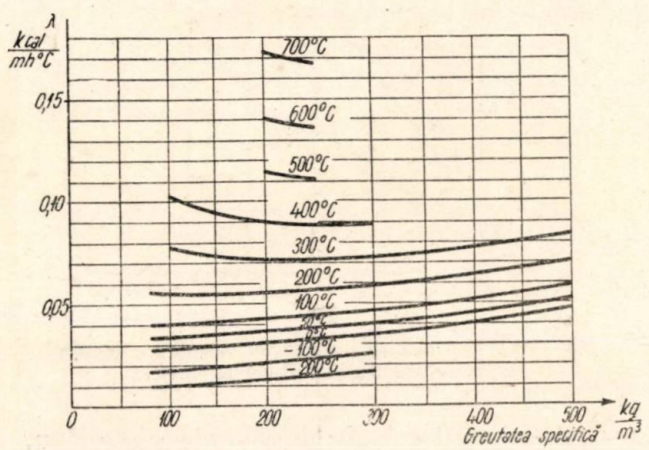


Fig. 8 *a*: Coeficienți de conductivitate termică pentru lînă minerală

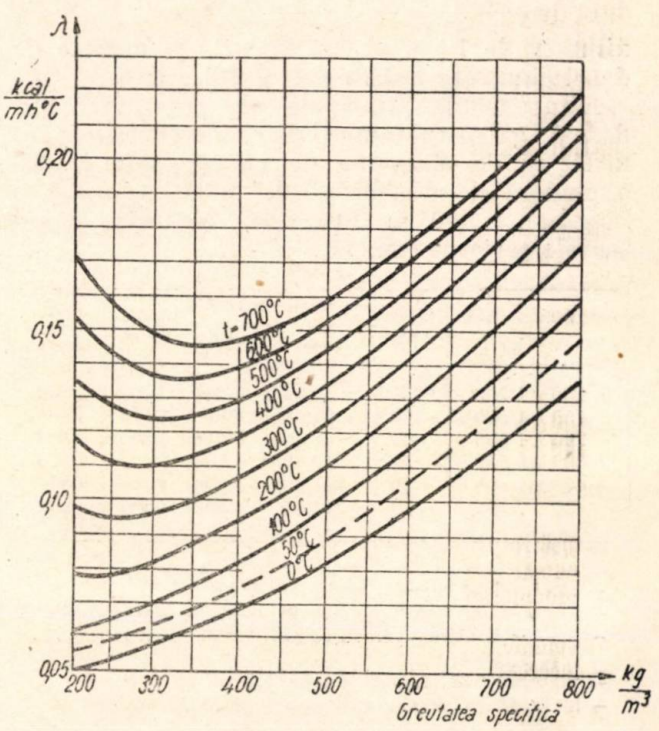


Fig. 8 *b*: Coeficienți de conductivitate termică a Kieselgurului calcinat

Calculul termic al transferului de căldură nu se poate face decît prin încercări succesive. Pentru traducerea în practică a curbei de temperatură, trebuie să se creeze constructiv posibilitatea de a varia datele de bază ale combustiei, și anume: cantitatea aerului suflat la arzătoare și punctele de introducere ale aerului; cantitatea de gaz metan introdus la arzătoare, ca și presiunea și viteza de circulație a gazelor arse; în fine punctul de evacuare a gazelor arse și posibilitatea de a introduce aer suplimentar pe parcurs.

Variația debitului de aer în limite strînse se face practic acționînd ventilatorul prin intermediul unui variator de ture sau a unui motor electric cu turație variabilă. Deoarece acest lucru nu este totdeauna posibil (creșterea debitului — direct proporțională cu numărul de rotații — antrenează creșterea presiunii cu pătratul creșterii numărului de rotații, ambii parametri fiind legați de secțiunea echivalentă a conductei de refulare) se mai utilizează artificiul de a dimensiona ventilatorul pentru debitul maxim scurtcircuitînd o cantitate de aer la dispoziția operatorului.

Gazul metan este alimentat de obicei la presiune constantă, prin intercalarea unui reductor de presiune, care trebuie așezată în imediata apropiere a cuptorului. Cu ajutorul robineților de reglaj fin, se poate varia presiunea pînă la atingerea unui regim permanent.

Variația vitezei gazelor arse în regim laminar are o influență hotărîtoare asupra variației coeficientului de transfer al căldurii (α) și deci asupra cantității de căldură transferată masei de electrozi.

Se poate obține prin mărirea debitului de gaz și aer și prin variația corespunzătoare a aspirației exhaustorului așezat la finele sistemului.

Pentru camera în foc, calculul corficientului de transfer al căldurii în canalele ascendente și descendente ale șirului I — în care arde gazul metan — pleacă de la cantitatea de gaze arse în circulație și de la temperatura lor. În cazul nostru, transferul se face în mică măsură prin convecție, însă în cea mai mare parte prin radiație. Pentru calcul, trebuie să anticipăm un bilanț termic, care va ajunge la forma definitivă prin corecturi succesive, și anume pentru cazul cel mai dezavantajos cînd camera 18 fiind în foc, gazele arse trebuie să parcurgă canalele exterioare pentru a ajunge în canalele ascendente ale camerii I.

Situația în acest moment este dată de diagrama fig. 1, în care apare curba de temperatură pentru gaze arse, aer, monolitul carbonic și pereții de șamotă, în parcursul lor de la intrare pînă la ieșirea din circuit.

Bilanțul termic în acest moment se prezintă astfel:

Căldură intrată	kcal/24 ore
1. Căldura introdusă cu aerul încălzit la aproximativ 700°C; i_{aer} = 257 kcal/m³N 25 000 m³N · 257 kcal/m³N (aerul corespunde cu cel necesar în perioada de răcire)	6 400 000
2. Căldura produsă prin arderea gazului metan 640 m³N gaz. 8 056 . 0,9 = 4 610 000	
kcal/24 ore	11 010 000
Căldură ieșită	
1. Căldura necesară pentru a ridica cu 200°C în 24 ore temperatura masivului refractar = 22 000 kg. 200° . 0,305 kcal/kg° = 1 340 000	
2. idem a monolitului carbonic = 9 600 kg. 200° . 0,35 kcal/kg°C = 680 000	
3. Cantitatea de căldură plecată cu gazele arse la 880° i_{gaze} = 310 kcal/m³N 25 640 m³N . 310 = = 7 650 000	
4. Pierderi prin pereți: 80 m² . 700 kcal/m²h . 24 = 1 340 000	
	11 010 000

Pentru calculul coeficienților de transfer prin radiație sînt determinate conținuturile în gazele emisive CO_2 și H_2O, și concentrația lor moleculară (presiunile parțiale). Pentru aceasta va trebui să analizăm combustia cu excesul de aer considerat, iar coeficienții de transfer îi vom calcula după formulele lui S c h a c k [4] pentru gazele considerate:

$$q_{sco_2} = S\left[q_{co_2\ tg} - \left(\frac{T_g}{T_p}\right)^{0,65} \cdot q_{co_2\ p}\right] \text{ kcal/m}^2\text{h}$$

în care S este gradul de înegrire a peretelui: pentru șamotă

$$S = 3,7/4,96 = 0,745$$

$$q_{co_2\ tg\ (\text{sau}\ tp)} = 8,9\ (\text{p.s.})^{0,4}\ (Tg(p)/100)^{3,2}$$

în care: q_{co_2} este cantitatea de căldură radiată de gazul CO_2 pe un perete complet negru de temperatura T = 0°K; tg (sau tp) este temperatura gazelor arse sau temperatura peretelui, considerate pe rînd:
p.s. este produsul dintre presiunea parțială în at și grosimea stratului de gaz în m.

$$q_{h_2o} = S\,(q_{h_2o tg} - q_{h_2o tp})\ \text{kcal/m}^2\text{h}$$

în care $q_{h_2o tg(tp)} = (40 - 73\ \text{p.s})\ (\text{p.s})^{0,6}\left(\frac{T}{100}\right)^{2,32+1,37\sqrt{\text{p.s}}}$

cu semnificațiile de mai sus referitoare la caracteristicile aburului (fig. 5 și 6.

3.4. *Combustia.* Întrucît gazul natural din Ardeal are un conținut de metan foarte ridicat (99,18—99,7%), arderea sa se poate asimila în calculele tehnice cu arderea gazului metan pur.

$$\text{aer de combustie } 2\cdot\frac{22,40}{22,36\cdot 0,21} = \frac{44,8}{4,7} = 9,55\ \text{m}^3\text{N/m}^3\text{N}$$

gaz metan

$$CO_2 \qquad \frac{22,26}{22,36} = 1\ \text{m}^3\text{N/m}^3\text{N gaz metan}$$

N_2 $\quad 2 \cdot \frac{22,40 \cdot 0,79}{22,36 \cdot 0,21} = 7,56$ m³N/m³N gaz metan

H_2O $\quad 2 \cdot \frac{23,45}{22,36} = 2,1$ m³N/m³N gaz metan

Puterea calorifică superioară 8 560 kcal/m³N

Puterea calorifică inferioară 8 056 kcal/m³N

Gaze rezultate din combustie $\frac{CO_2}{1,00} + \frac{H_2O}{2,10} + \frac{N_2}{7,56} =$

$= 10,56$ m³N/m³N

Din bilanțul termic rezultă că vom arde 640 m³N gaz metan cu 25 000 m³N aer pe zi, din care numai 640.9,55 = 6 850 m³N iau parte la combustie. Rezultă gaze arse, pe zi :

$$\frac{CO_2}{640} + \frac{H_2O}{1\,360} + \frac{N_2}{19\,690} + \frac{O_2}{3\,950} = 25\,640 \text{ m}^3\text{N gaze arse/zi}$$

Volumele parțiale sînt : CO_2 100,640/25 640 = 2,5 %

H_2O 100,1360/25 640 = 5,3 %

N_2 100,19 690/25 640 = 76,8 %

O_2 100 3 950/25 640 = 15,4 %

100,0 %

Presiunile parțiale la presiunea din canale (aproximativ atmosferică) sînt următoarele :

$CO_2 = 0,025$ at $= p_{co_2}$

$H_2O = 0,053$ at $= p_{h_2o}$

Celelalte gaze N_2 și O_2 nu iau parte la radiație. Cantitatea totală de căldură radiată va fi afectată de o pierdere de 2—5% din cauza influenței contrare a radiațiilor bioxidului de carbon și a vaporilor de apă.

Cu aceste date calculăm :

A. $q_{co_2 tg} = 15\,000$ kcal/m²h pentru $p = 0,025$ at și $s =$

$= 0,5$ m

$T_g = 1\,673$ °K

$q_{co_2 tp} = 7\,000$ kcal/m²h pentru $Tp = 1273$°K

$q_{co_2} = 5\,360$ kcal/m²h

B. $q_{h_2 0 tg} = 11\,000$ kcal/m²h pentru $p = 0,053$ at și $s =$

$= 0,5$ m

$q_{h_2 0 tp} = 5\,000$ kcal/m²h

$q_{h_2 0} = 3\,740$ kcal/m²h

C. Radiația totală este deci :

$q_{total} = q_{co_2} + q_{h_2 0} = 5\,360 + 3\,740 = 9\,100$ kcal/m²h

Pentru convecție vom folosi formula lui S c h a c k pentru cazul curgerii laminare :

$$\alpha_{min} = 5,15 \frac{\lambda}{d} \text{ kcal/m²h°C}$$

Vom analiza valoarea criteriului Reynolds, care este dat de relația $Re = \rho.w.d/\eta$ în care ρ este densitatea în kgfs²/m⁴ ; $w =$ viteza în m/s ; $d =$ diametrul canalului sau secțiunea echivalentă $4\ F/U$, în m ; $\eta =$ vîscozitatea dinamică în kgfs/m², care pentru aer sau CO_2 este 5.10^{-6} la temperatura considerată.

Cantitatea de gaze în circulație este de 25 640/24 = 1 070 m³N/h, iar pe un canal 1 070/12 = 88 m³N/h ; la temperatura medie de 1 200°C avem 88 (1473/273) = 475 m³N/h. Secțiunea canalului este de 0,58.0,45 = 0,262 m². Viteza de circulație va fi :

$w = (475/3\,600)/0,262 = 0,5$ m/s. Avem mai departe :

$d = 4\ F/U = 4 \cdot 0,262/2\ (0,58 + 0,45) = 0,395$ m

$\rho = \gamma/g = 0,255/9,81 = 0,0261$

Cu aceste date calculăm pe $Re = 0,0261.0,5.0,395/5.10^{-6} = 1\,000$ regim strict laminar ;

Calculăm mai departe $\alpha_{min} = 5,15.0,058/0,395 < 1$ deci transferul prin convecție poate fi neglijat.

Rezultă că în compartimentul de combustie analizat, transferul de căldură de la gazele fierbinți la peretele camerei de coacere se face aproape exclusiv prin radiație. Suprafața necesară pentru a primi cantitatea de căldură rezultată din bilanțul termic, de aproximativ 100 000 kcal/h (admițînd că în afară de cele două posturi clare de 1 340 000 + 680 000 kcal/zi, mai transmitem prin pereții laterali 1/5 din cantitatea totală de căldură pierdută de cuptor) este de :

$$100\,000/9\,100.0,95 = 11,8 \text{ m}^2.$$

In realitate am construit o suprafață mai mare deoarece coeficientul de transfer scade cu temperatura absolută a gazelor. Pentru o cameră finală în ciclul considerat (fig. 1) pentru o temperatură de 350°C în gaze, cantitatea radiată pe peretele camerei de coacere este de circa 2 400 kcal/h. În situația aceasta, suprafața necesară pentru a transmite 80 000 kcal/h va fi de 80 000/2 400 = 33 m². Mai trebuie să remarcăm pe de altă parte că o mică parte din radiații se transmit și pe peretele opus al compartimentului de combustie, atîta vreme cît temperatura în acest perete este inferioară temperaturii gazelor rezultate din combustie.

Intreaga suprafață de transfer construită pentru o cameră este :

peretele vertical	6,5m ·1,7 m	= 11,100 m²
canal de derivație din II	(0,3 m ·0,28 m)	= 0,336
canal derivat	4(1,4 m ·0,30 m)	= 1,680
canale ramificate	8 (0,3 m ·0,32 m)	= 0,768
		13,884 m²

Regimul de transfer al căldurii descris și calculat mai sus, nu este oglinda fidelă a fenomenelor termice care se petrec în camerele de combustie, deoarece am admis : că toate solidele sînt omogene ; că la începutul și finele perioadei de încălzire temperatura este uniformă în tot spațiul termic ; că cifrele obținute pentru coeficienții de transfer au valori constante ; că conductivitatea termică a ansamblului supus transferului de căldură este constantă ; că c_p — căldura specifică la presiune constantă — a componentelor ansamblului termic este constantă ; etc.

În realitate, temperatura în canalele ascendente variază de la bază spre partea superioară, deoarece dezvoltarea temperaturii de combustie se face într-o zonă situată la 1/3 de bază ; numai conductivitatea ridicată a materialului refractar și influența puternică a radiației ajută ca tem-

peratura să fie — practic — omogenă pe toată suprafața încălzitoare, variind omogen odată cu ridicarea temperaturii gazelor de combustie. Un calcul al coeficienților de transfer în canalul descendent arată că aceștia descresc odată cu temperatura gazelor, menținîndu-se totuși în

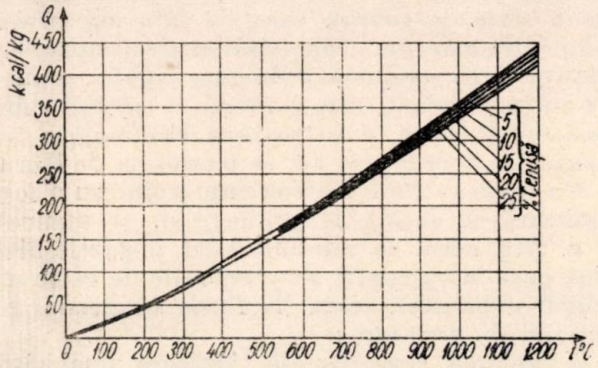


Fig. 9. Entalpia grafitului și cocsului, în kcal/kg

limitele admisibile impuse de suprafața de transfer.

Nu am introdus nicăieri în calcul radiația prin suprafața bolții împachetajului, deoarece am socotit-o inclusă în pierderile globale de căldură prin pereți. Această pierdere trebuie să fie redusă la minimum prin executarea unui împachetaj compact, și în exploatare temperatura împachetajului variază între 40...80°C.

Viteza de pătrundere a fluxului caloric în regim nestaționar, caracterizat prin ecuația generală diferențială pentru curentul de căldură cu trei dimensiuni:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{c \cdot \gamma} \cdot \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \right)$$

nu poate fi rezolvată decît cu anumite limitări, în care considerăm constant coeficientul de difuzibilitate termică $a = \lambda/c.\gamma$. Aceste limitări sînt:

a. temperatura oscilează în mod armonic pe suprafața interioară, după o cosinusoidă, sau alte curbe:

b. răcirea sau încălzirea se face aproximativ la temperatură constantă.

În tratatele de specialitate se găsesc analizate diverse probleme rezolvabile prin metode analitice sau grafice, în care erorile rămîn în limite admisibile. În cazul de față rezolvarea implică limitări care duc la rezultate cu totul eronate; astfel o încercare de a obține curba de temperatură în peretele de șamotă și monolitul carbonic, prin metoda grafică a lui Schmidt în momentul în care temperatura gazelor este de 1 400°C și temperatura inițială a peretelui 1 060°C, ne duce la o repartiție în contrazicere cu datele experimentale din exploatare, dînd de abia după 113 ore o temperatură de 1 060°C la distanța $x = 220$ mm de la marginea peretelui. Evident că în acest interval de timp coeficientul de difuzibilitate termică variază din oră în oră odată cu variația temperaturii (fig. 10).

Încălzirea camerelor din față urmează alt regim. Admițînd camera 18 în foc (cu un consum de 100 000 kcal/h), gazele de combustie trec prin canalele exterioare, ducînd o cantitate de căldură indicată în bilanțul termic de 7 650 000 + 1 340 000 = 8 990 000 kcal/zi, sau aproximativ 375 000 kcal/h.

Admițînd că din pierderile incluse în bilanțul termic 56 000 kcal/h pierdem prin canalele laterale 27 000 kcal/h, rezultă că în canalele ascendente ale camerei I vom avea gaze cu un conținut total de căldură de aproximativ 348 000 kcal/h. Cantitatea fiind de 1070 m³ N/h, entalpia lor va fi de 348 000/1 070 = 326 kcal/m³N. Din diagrama fig. 5, găsim: t = 950°C. În realitate izolația de kieselghur — praf s-a dovedit atît de ineficace încît gazele ajung cu o temperatură de 200...300°C, care corespunde unei entalpii totale de circa 25—30 000 kcal/h. Pentru a menține în funcțiune cuptorul în cazul camerii 18 în foc, este necesar să se mai introducă o cantitate de căldură suplimentară prin ardere de gaz metan corespunzătoare cantității de căldură necesară preîncălzirii camerelor din față (neglijînd cele 25 000 kcal/h rămase în gazele arse), și anume: 7 650 000/24.8 056. 0,9 = 43 m³N/h sau aproximativ 1 000 m³N/zi. Consumul total va fi deci de aproximativ 1 640 m³N/zi gaz metan. Verificînd temperatura cu ajutorul diagramei *it*, găsim 785°C, ceea ce este în general insuficient. Pentru a

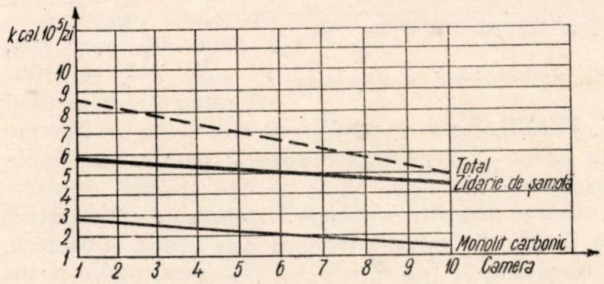


Fig. 10: Cantități de căldură necesare preîncălzirii

obține un gradient de temperatură convenabil trebuie să ridicăm cantitatea totală de gaz metan arsă la 1 840 m³N/zi, care produc gaze arse cu un conținut total de căldură de 9 150 000 kcal/zi; i = 350 kcal/m³N; t = 980°C.

Această cantitate de căldură va fi utilizată pentru preîncălzirea camerelor din fața camerii 18 conform diagramei (fig. 1). Cantitățile de căldură necesare sînt date în fig. 11. Cantitatea de căldură evacuată cu gazele la coș la temperatura de 350°C este de circa 1 800 000 kcal/zi.

4. Pierderea de presiune pe canale și conducte se calculează după formula generală:

$$\Delta p = \frac{\lambda}{d_h} \cdot \frac{w_0^2}{2g} \cdot \gamma \cdot \frac{T}{273} \text{ pentru 1 m de canal}$$

în funcție de λ coeficientul de frecare (fără dimensiune) d_h diametrul hidraulic (secțiunea echivalentă) $= 4\ F/U\ m$;

w_0 viteza la temperatura normală în m/s;
greutatea specifică a gazului, în kg/m³N;
T — temperatura absolută a gazului în °K.

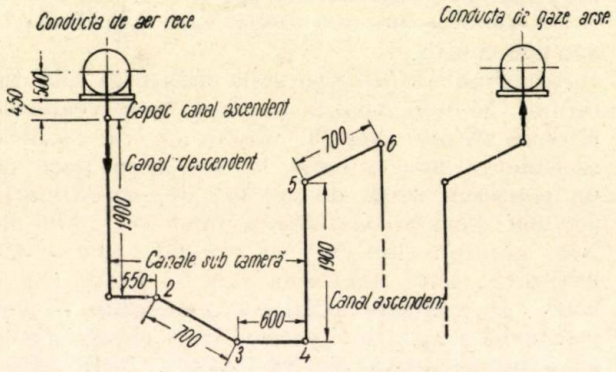


Fig. 11 : Circulația gazelor (schimbări de sens la 90°)

Coeficientul de frecare λ este dat în funcție de numărul lui Reynolds, în fig. 12, după S c h e f e l s.

În afară de pierderea de presiune calculată după formula de mai sus, se mai adaugă pentru fiecare cot la 90° (fig. 12) o pierdere de presiune calculată după presiunea de mai sus, se mai adaugă pentru fiecare cot la 90 o pierdere de presiune calculată după presiunea de mai sus, în care λ/d_h se înlocuiește cu coeficientul ξ. Valorile acestui coeficient sînt date în funcție de forma și unghiul canalului; pentru condițiile noastre am luat $\xi = 2$. Un calcul analitic corect se face din aproape în aproape. Din cauză că în cazul nostru curgerea este strict laminară, putem socoti pierderea la valoarea medie a lui $T = 623$°K, adăugînd apoi pierderile pentru numărul de coturi, pentru $\xi = 2$.

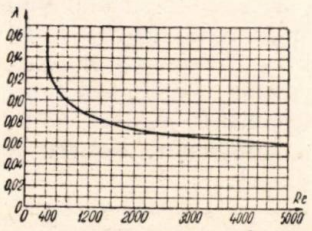


Fig. 12 : Numărul lui Reynolds

5. Realizarea constructivă a acestui ansamblu termic a trebuit să țină seama de specificul său funcțional, variația continuă de temperatură și temperaturile relativ ridicate de lucru, precum și de încărcarea statică a camerii. Necesitatea de a asigura libera dilatare a masivului refractar, etanșeitatea camerii de coacere față de gaze și rezistența sa mecanică, ne-a condus la adaptarea construcției cu limbă și uluc pentru toate cărămizile refractare, iar condiția de pătrundere a fluxului caloric a impus construcția cu dale refractare subțiri pentru pereții camerii de coacere. Rosturile de dilatare calculate cu grijă, au fost umplute cu șnur de azbest gros, care să urmărească dilatările și contracțiile zidăriei.

Pentru canalele inferioare s-a adoptat construcția cu piese îmbinate în același mod pentru a forma secțiunea de scurgere a gazelor. Acest mod de construcție s-a dovedit excelent în practică și nu a dat loc la reparații după o lungă perioadă de funcționare. Dilatările longitudinale și transversale au fost preluate de ancorajul metalic și de o serie de tiranți, care, la fața cuptorului împiedică oarecum libera manipulare a capacelor. Manipularea conductelor de gaze mobile, se face cu un pod rulant, care servește în același timp pentru aducerea și extragerea electrozilor din camere și depozitarea lor pe platforma de lucru.

Cu toate că funcționarea cuptorului nu a fost realizată în condițiile proiectului, și anume:

a. Atît aerul de combustie cît și gazele arse sînt puse în circulație prin aspirație de către un singur exhaustor, așezat la finele sistemului pe canalul de evacuare;

b. izolarea canalelor de legătură închizînd circuitul s-a dovedit a fi deficientă, totuși cuptorul realizează capacitatea de producție cu un procentaj de rebuturi redus. Trebuie să notăm totuși că procentul de rebuturi este extrem de variabil și uneori foarte ridicat, acest fapt se datorește unor cauze complexe, și anume:

a) variației calității materiei prime și în deosebi a smoalei;

b) variației parametrilor tehnologici din fazele anterioare (cantitatea de liant față de compoziția granulometrică, greutatea volumetrică a materialului uscat, timpul de amestecare, respectiv repartiția omogenă a liantului etc.);

c) lipsei unui control automat și riguros al următorilor parametri:

— circuitul de suflare a aerului de răcire și combustiune este scos din funcțiune;

— debitul de gaz metan este necontrolat, ca și presiunea sa;

— exhaustorul care servește exclusiv astăzi în vehicularea întregului volum de gaze, are caracteristici necunoscute.

Însă tocmai acești factori sînt cei care condiționează realizarea exactă a unei diagrame de coacere, sau variația ei pentru realizarea unor anumite condiții de lucru, și în special consumul de gaz metan, care poate fi denaturat cu ușurință în actualele condiții de lucru.

Bibliografie

1. *Schmidt E.*, Thermodynamik Ed. 4 — 1950
2. *Heiligenstaedt*, Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen, Ed. 3 — 1951
3. *Baum K.*, Fuel economy in german coke plants. Pittsburg 1931
4. *Schack A.*, Industrielle Wärmeübertragung Ed. 3 — 1948
5. *Vucallovici M. P.*, Termodinamiceskie svoistva gazov Ed. 1953
6. *Kertesz Z.*, Verbrenungsvorgänge und Abgasverluste — 1934
7. *Lincevschi V. P.*, Cuptoare de încălzire. Ed. 1952
8. *Mantell L. C.*, Industrial Carbon, Ed. 1956
9. *Trinks W.*, Industrial Furnaces, Ed. 1954

O NOUĂ METODĂ PENTRU DOZAREA GRAVIMETRICĂ A COBALTULUI ÎN PREZENȚA NICHELULUI, PRECUM ȘI ÎN PREZENȚA ALTOR ELEMENTE

Dr. Th. I. PIRTEA și *EL. ANTONESCU*

În timpul din urmă, metodele gravimetrice pentru dozarea elementelor sub forma unor combinații complexe și-au găsit o utilizare din ce în ce mai mare, deoarece multe din aceste combinații fiind foarte greu solubile și având o greutate moleculară mare, conduc la o precizie mai mare a dozărilor. Pe de altă parte, aceste metode necesită mai puțin timp de lucru; precipitarea elementelor este completă la temperatura obișnuită sau numai la o slabă încălzire, filtrarea se face imediat, iar precipitatele nu sînt calcinate, ci sînt de obicei uscate fie la etuvă la 100...150°C, fie la temperatura obișnuită în exicatorul de vid, după o prealabilă spălare cu alcool și eter.

În acest scop, pentru dozarea diferitelor elemente, se utilizează de cele mai multe ori, anumiți reactivi organici cu care acestea formează combinații complexe interne, iar uneori elementele de dozat sînt trecute sub forma unor combinații complexe, cu anion și cation complex, care de asemenea sînt stabile, greu solubile și cu greutate moleculară mare.

În mod similar, multe dintre metodele gravimetrice cunoscute pentru dozarea cobaltului, se încadrează în aceste două categorii.

Astfel, din prima categorie, menționăm în primul rînd metoda care utilizează α-nitroso-β-naftolul [1] ca reactiv precipitant. Precipitatul format, uscat la 120°C, corespunde unei combinații complexe interne, cu formula brută $[C_{10}H_6O(NO)]_3\ CO.2H_2O$. Metoda poate fi întrebuințată pentru dozarea cobaltului și în cazul cînd acesta se găsește în prezența nichelului.

Din această grupă de metode care utilizează reactivi organici, iar precipitatele sînt cîntărite direct după uscare la 100...150°C, mai menționăm metoda cu orto-oxichinolină [2] folosită însă mai mult pentru dozarea volumetrică a cobaltului, dar care permite și dozarea în prezența nichelului; metoda cu dinitroresorcinol [3]; metoda cu acidul antranilic [4], reactiv comun pentru cobalt, nichel, cupru și alte elemente, prin care cobaltul este dozat sub forma combinației $Co(C_7H_6O_2N)_2$; metoda cu difenilhidantoin și difeniltiohidantoin [5], reactivi comuni însă și pentru cupru și nichel; metoda cu acidul 5-6-benzochinaldinic [6], care la anumite valori de *p*H permite și o separare a cobaltului de nichel, cît și de zinc și mangan; metoda cu 2-hidroxi-1-naftendioxima [7], care la diferite valori de *p*H permite separarea și dozarea cobaltului în prezența cuprului, zincului și nichelului, dar are inconvenientul că precipitatul trebuie să fie calcinat și transformat în Co_3O_4, sau CoO; metoda cu 2-naftolaldoxima [8], care nu permite însă dozarea cobaltului în prezența nichelului; metoda cu 1-nitroso-2-naftilamina 9; metoda cu diverși compuși a unor tioglicolianili de [10] precum și metoda de dozare sub forma de oxalat de cobalt $CoC_2O_4.2H_2O$ [11] etc.

Din a doua categorie se cunosc mult mai puține metode. Dintre acestea, cea mai importantă este metoda de dozare a cobaltului sub forma combinației complexe $[Co(NH_3)_6]\ [HgJ_3]_2$ [12]; precipitatul fiind uscat în exicatorul de vid după o prealabilă spălare cu alcool și eter. Deși această combinație complexă este greu solubilă și are greutate moleculară mare, metoda are dezavantajul că este greoaie și necesită anumite precauții, pentru ca ionul $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, ușor oxidabil, în care este trecut cobaltul, să nu se oxideze la $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. În acest loc mai citățm metoda de dozare sub forma combinației complexe Co $[Hg(CNS)_4]$ [13]; metoda de separare a cobaltului de nichel cu ajutorul cianurii de potasiu, cînd se formează combinațiile complexe $K_3\ [Co(CN)_6]$ și respectiv $K_2\ [Ni(CN)_4]$, care este descompusă cu aldehida formică, iar nichelul este dozat cu dimetilglioximă [13].

În sfîrșit menționăm una din cele mai precise și mai rapide metode pentru dozarea cobaltului sub forma de sulfocianamină complexă cu piridină $[CoPy_4(SCN)_2]$ combinație greu solubilă, cu greutate moleculară mare și care după spălare cu alcool și eter se usucă repede, în exicatorul de vid [14]. Metoda are însă dezavantajul că nu permite separarea și dozarea în prezența nichelului, deoarece și acesta formează în același timp sulfocianamina complexă insolubilă: $[NiPy_4(SCN)_2]$.

O metodă asemănătoare a fost instituită, în ultimul timp, pentru dozarea cobaltului sub forma de bicromat complex de cobalt și piridină $[CoPy_4]\ [Cr_2O_7]$ precipitatul putînd fi cîntărit direct sub această formă, după o prealabilă spălare cu alcool, eter și uscare în exicatorul de vid [15].

*

În prezenta lucrare am utilizat pentru dozarea cobaltului combinația $[Co(NH_2)_6]\ [Co(NO_2)_6]$. Această combinație a fost obținută în scop preparativ încă din 1894 de S. M. Jorgensen [15], prin tratarea $[Co(NO_2)_6]\ Na_3$

cu $[Co(NH_3)_6]\ Cl_3$. Dat fiind că $Na_3[Co(NO_2)_6]$ se poate obține direct în soluție prin oxidarea sărurilor de cobalt bivalent cu $NaNO_2$ în mediu acid, ne-am bazat pe această reacție pentru dozarea cobaltului, atît cînd este singur, cît și în prezența altor elemente, cuplînd combinația complexă $Na_3\ [Co(NO_2)_6]$ cu $[Co(NH_3)_6]\ Cl_3$.

Modul de lucru

Soluția neutră sau slab acidă, care conține ionii de cobalt, se tratează cu 0,5 g de $NaNO_2$ și cu 0,3—0,4 ml de acid acetic concentrat. Se lasă soluția să stea, timp de 5 minute, pentru oxidarea cobaltului bivalent la cobalt trivalent să se facă complet. Se adaugă apoi un exces de $NaNO_2$ — circa 0,7 g — pentru a se forma combinația complexă $Na_3[Co(NO_2)_6]$ și se agită bine pentru a îndepărta vaporii nitroși ce se formează din reacția ce are loc între excesul de $HOOC\text{-}CH_3$ și $NaNO_2$. După cîteva minute, cînd a încetat eliminarea bulelor de gaz, se adaugă, picătură cu picătură, agitînd în același timp, un exces dintr-o soluție saturată la rece, de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Se formează imediat un precipitat galben cristalin, insolubil, care se depune repede pe fundul paharului. După 5 minute se filtrează, printr-un creuzet cu masă filtrantă A_2. Precipitatul se spală de 2—3 ori prin decantare cu o soluție 0,1% de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ și apoi se trece în creuzet. După ce precipitatul a fost trecut complet în creuzet, se spală cu o soluție alcoolică ce conține la 4 ml alcool, 3 ml apă și 1—2 picături de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Această soluție are rolul de a spăla excesul de reactiv. La sfîrșit se spală cu 1—2 ml alcool absolut, adăugat în porțiuni mici și cu 6—8 ml de eter absolut.

Se usucă în exicatorul de vid și se cîntărește compusul $[Co(NH_3)_6]\ [Co(NO_2)_6]$.

Factorul de transformare este 0,1189.

Metoda este foarte rapidă. O dozare durează numai o jumătate de oră și după cum se poate vedea din tabela 1, rezultatele sînt foarte bune.

Tabela 1

Nr.	Sol. de Co întreb. ml	$[Co(NH_3)_6]\ [Co(NO_2)_6]$ cîntărită g	Co calculat g	Co găsit g	Diferență mg
1	10	0,2364	$0,0280^1$	$0,0280^9$	0,08
2	8	0,1881	$0,0224^0$	$0,0223^2$	0,08
3	5	0,1180	$0,0140^0$	$0,0140^3$	0,03
4	7	0,1651	$0,0196^1$	$0,0196^3$	0,03
5	10	0,2350	$0,0280^1$	$0,0279^4$	0,07
6	5	0,1172	$0,0140^0$	$0,0139^3$	0,07
7	10	0,2352	$0,0280^1$	$0,0279^9$	0,02
8	5	0,1175	$0,0140^0$	$0,0139^4$	0,06
9	6	0,1415	$0,0168^0$	$0,0168^1$	0,01
10	7	0,1649	$0,0196^0$	$0,0196^1$	0,01
11	4	0,0940	$0,0112^0$	$0,0111^7$	0,03
12	12	0,2830	$0,0336^2$	$0,0336^1$	0,02
13	3	0,0700	$0,0084^0$	$0,0083^2$	0,08

1 cm soluție de $Ca\ Cl_2.6H_2O$ conține 0,002801 g Co

Separarea și dozarea cobaltului în prezența nichelului

Lucrînd în aceleași condiții, cobaltul poate fi dozat și în prezența nichelului. După separarea precipitatului de $[Co(NH_3)_6]\ [Co(NO_2)_6]$ nichelul poate fi dozat în filtrat cu dimetil glioximă, după metoda obișnuită.

S-a lucrat cu aceeași soluție de $CoCl_2.6H_2O$ și cu o soluție de azotat de nichel cu T = 0,00581.

La ultimele două probe s-a dozat și nichelul în filtrat cu dimetilglioxima.

În tabela 2 sînt arătate rezultatele obținute.

Separarea și dozarea cobaltului în prezența altor elemente

Separarea și dozarea cobaltului în prezența: Zn, Mn,

Lucrînd în aceleeași condiții ca mai sus, cobaltul poate fi dozat și în prezența Zn și Mn, cînd aceste două elemente se găsesc singure sau chiar amîndouă în prezența cobaltului.

Dar pe lîngă aceste două elemente se mai găsește și nichelul; nici acesta nu împiedică separarea și dozarea cobaltului.

Tabela 2

Nr.	Soluția de Co întrebuințată ml.	Soluția de Ni ml	Compus Co (×) cîntărit g	Compus Ni (xx) cîntărit g	Co calculat g	Co găsit g	Diferență mg	Ni calculat g	Ni găsit g	Diferențe mg
1	5	5	0,1175	—	0,01400	$0,0139^5$	0,05			
2	5	5	0,1179	—	0,01400	$0,0139^6$	0,04			
3	5	5	0,1183	—	0,01400	$0,0140^6$	0,06			
4	7	5	0,1650	—	0,01960	$0,0196^1$	0,01			
5	6	2	0,1410	—	0,01680	$0,0167^6$	0,04			
6	4	10	0,0942	—	0,01120	$0,0112^0$	—			
7	5	10	0,1174	—	0,01400	$0,0139^4$	0,06			
8	10	2	0,2350	—	0,02801	$0,0279^4$	0,07			
9	7	3	0,1651	—	0,01960	$0,0196^1$	0,01			
10	3	8	0,0705	—	0,00840	$0,0083^8$	0,02			
11	5	4	0,1180	0,1156	0,01400	$0,0140^3$	0,03	0,0232	0,0234	0,2
12	5	8	0,1175	0,2313	0,01400	$0,0139^7$	0,03	0,0464	0,0465	0,1

*) = $Co(NH_3)_6\ Co\ (NO_2)_6$ — **) = Ni-dimetilglioxima

În tabela 3 sînt date rezultatele obținute. S-a lucrat cu o soluție de $CoCl_2.6H_2O$ cu T = 00305, iar pentru celelalte elemente s-a cîntărit substanța solidă.

Tabela 3

Nr.	Sol. de Co întreb.	Substanțe adăugate g	$[Co(NH_3)_6]$ $[Co(NO_2)_6]$ cîntărit g	Co calculat g	Co găsit g	Diferență mg
1	6	Zn = 0,1 Mn = 0,07	0,1537	$0,0183^0$	$0,0182^7$	0,03
2	9	Zn = 0,08 Mn = 0,12	0,2311	$0,0274^5$	$0,0274^7$	0,02
3	7	Zn = 0,05 Mn = 0,04	0,1800	$0,0213^5$	$0,0214^0$	0,05
4	7	Zn = 0,11 Mn = 0,09 Ni = 0,06	0,1794	$0,0213^5$	$0,0213^9$	0,04
5	5	Zn = 0,09 Mn = 0,12 Ni = 0,12	0,1285	$0,0152^5$	$0,0152^7$	0,02

Separarea și dozarea cobaltului în prezența Cu, Pb, Cd, Hg,

Dacă în soluția ionilor de cobalt se găsesc ioni de Cu, Pb, Cd și Hg, dozarea cobaltului se poate face de asemenea fără nici o modificare a metodei, în condițiile arătate mai sus. Totodată prezența nichelului alături de aceste elemente, nu impiedică separarea și dozarea cobaltului. În tabela 4 sînt arătate rezultatele obținute.

Tabela 4

Nr.	Sol. de Co întreb.	Subst. adăugată g	$[Co(NH_3)_6]$ $[Co(NO_2)_6]$ cîntărit g	Co calculat g	Co găsit g	Diferență mg
1	10	Cu = 0,05 Pb = 0,04 Hg = 0,02 Cd = 0,04	0,2571	$0,0305^0$	$0,0305^6$	0,06
2	5	Cu = 0,07 Pb = 0,08 Hg = 0,07 Cd = 0,07	0,1287	$0,0152^5$	$0,0152^8$	0,03
3	6	Cu = 0,06 Pb = 0,05 Hg = 0,07 Cd = 0,03	0,1540	$0,0183^0$	$0,0182^8$	0,02
4	5	Cu = 0,01 Pb = 0,05 Hg = 0,08 Cd = 0,01 Ni = 0,01	0,1281	$0,0152^5$	$0,0152^6$	0,01
5	9	Cu = 0,6 Pb = 0,04 Hg = 0,09 Cd = 0,01 Ni = 0,8	0,2312	$0,0274^5$	$0,0274^7$	0,02

Separarea și dozarea cobaltului în prezența Ca, Sr, Ba.

În aceleași condiții am separat cobaltul de Ca, Sr, Ba. În tabela 5 sînt trecute rezultatele obținute.

Tabela 5

Nr.	Sol. de Co $(NO_3)_2$ întreb.	Substanță adăugată g	$[Co(NH_3)_6]$ $[Co(NO_2)_6]$ cîntărit g	Co calculat g	Co găsit g	Diferență mg
1	3	Ca = 0,1 Sr = 0,05 Ba = 0,1	0,0770	$0,0915^0$	$0,0195^5$	0,05
2	5	Ca = 0,05 Sr = 0,06 Ba = 0,05	0,1286	$0,0152^5$	$0,0152^7$	0,02
3	4	Ca = 0,1 Sr = 0,03 Ba = 0,04	0,1031	$0,0122^0$	$0,0122^5$	0,05
4	12	Ca = 0,04 Sr = 0,1 Ba = 0,03	0,3070	$0,0366^0$	$0,0366^0$	—

În sfîrșit au fost făcute dozări pentru cobalt în prezența elementelor: Ca, Sr, Ba, Zn, Mn, Ni, Cd, Hg, Cu, Pb, aflate în soluție în cantități similare celor arătate în tabelele de mai sus. În tabela 6 sînt arătate rezultatele obținute.

Tabela 6

Nr.	Sol. de $Co(NO_3)_2$ întrebuinț.	$[Co(NH_3)_6]$ $[Co(NO_2)_6]$ cîntărit g	Co calculat g	Co găsit g	Diferență mg
1	5	0,1285	$0,0152^5$	$0,0152^7$	0,02
2	10	0,2571	$0,0305^0$	$0,0305^6$	0,06
3	6	0,1537	$0,0183^0$	$0,0182^7$	0,03
4	3	0,0770	$0,0915^0$	$0,0915^5$	0,05
5	9	0,2311	$0,0274^5$	$0,0274^6$	0,01

Concluzii

1. Metoda nouă pe care o propunem pentru dozarea cobaltului prin cîntărirea directă a combinației complexe $[Co(NH_3)_6]$ $[Co(NO_2)_6]$, după o prealabilă spălare cu alcool, eter și uscare în exicatorul de vid, conduce la rezultate foarte bune.

2. Metoda este simplă, ușor de executat și necesită foarte puțin timp de lucru, numai 30 —35 minute, fiind una dintre cele mai rapide metode gravimetrice cunoscute pentru dozarea cobaltului.

3. Metoda poate fi utilizată fără nici o modificare, pentru separarea și dozarea cobaltului cînd se află în prezența nichelului. De asemenea în filtratul obținut după separarea cobaltului, poate fi dozat și nichelul prin precipitare cu dimetilglioximă.

4. Metoda poate fi utilizată fără nici o modificare, pentru separarea și dozarea cobaltului

cînd se află în prezența elementelor : Cu, Sr, Ba, Zn, Mn și Cu, Hg, Pb și Cd. Impiedică ionii de K^+ și NH_4^+ care formează hexanitrocobaltiați simpli, insolubili, de potasiu sau de amoniu.

5. Lucrînd în soluții puternic acide — acid clorhidric — s-au obținut aceleași rezultate ; deci metoda poate fi efectuată și în soluții acide.

6. Metoda folosește reactivi obișnuiți și ieftini. Reactivul utilizat, clorohexamina de cobalt $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ se obține foarte ușor și cu un randament mare, prin metoda Biltz [16] [17].

Bibliografie

1. *Ilinski M.* și *Knorre G. V.*, Ber. dtsch. chem. Ges. 1885, 18, 699, *Mayr* C. și *Feigl* F., Z. anal. Chem., 1932, 90. 15.
2. *Berg R.*, Z. anal. Chem., 1929, 76, 191.
3. *Tomicek O.* și *Komarek K.*, Z. anal. Chem., 1933, 91, 90.
4. *Funk H., Dill M.*, Z. anal. Chem., 1933, 91, 332
5. *West* t. s., C.A., 1953, 47, 4792 a.
6. *Kumar Majundar* și *Kumar Amil De*, C.A., 1955, 47, 10398 f.
7. *Endo Juitsu* și *Mashima M.*, C.A., 1954, 48, 2507 a.
8. *Mashima M.*, C.A. 1953, 48, 2507 h.
9. *Okac A.* și *Gracova L.*, C.A., 1954, 48, 3187 h.
10. *Misra R. N.* și *Guha Sircar S.S.*, C.A., 1955, 49, 15606 d.
11. *Tamotsu Matsumoto*, C.A., 1955, 49, 14564, c.
12. *Taurins A.*, Z. anal. Chem., 1935, 101, 357.
13. *Sierra F.* și *Carceles F.*, C.A., 1951, 45, 8395 f.
    Sierra F. și *Carceles F. Martinez*, C.A., 1952, 43, 4421 i.
14. *Spacu G.* și *Dick J.*, Z. anal. Chem., 1927, 71, 97.
15. *Pirtea D, Gh. Dumitrescu* și *Melencu N.*, Studii și cercetări de chimie al Acad. R.P.R., 1955, t. III, nr. 3—4. p. 237.
16. *Jorgensen S.M.*, Z. anal. Chem., 1894, 5, 177.
17. *Biltz W.*, Z. anorg. Chem., 1913, 83, 177.
18. *Biltz H.* și *Biltz W.*, Ubungbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, 2. Auflage, 1913, p. 166.

O NOUĂ METODĂ GRAVIMETRICĂ RAPIDĂ PENTRU DOZAREA MERCURULUI

E. POPPER, N. ARITON, L. PROINOV și R. CRĂCIUNEANU

Încă din anul 1955, Laboratorul de chimie analitică al Facultății de Farmacie din Cluj a abordat cercetarea analitică a unei serii de substanțe din clasa mercaptanilor, cu scopul de a institui în primul rînd, metode de dozare gravimetrică rapidă a elementelor, cu ajutorul acestor reactivi organici, iar după aceea pe baza materialului experimental acumulat, să se studieze posibilitatea eliminării hidrogenului sulfurat din mersul analizei.

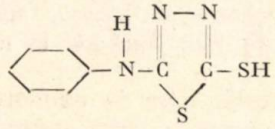
Cercetările au permis ca pînă în prezent să se elaboreze diferite metode de dozare gravimetrică rapidă a plumbului din săruri chimic pure și din medicamente oficinale, [1—5].

În lucrarea de față expunem o nouă metodă gravimetrică rapidă de dozare a mercurului cu 2-mercapto-5-anilino 1-3-4-thiodiazol.

Reactivii organici din clasa mercaptanilor au fost introduși în analiza cantitativă gravimetrică de Gh. Spacu și M. Kurăs, care au elaborat cu ajutorul lor diferite metode de dozare [6, 7].

Ivo Ubaldini și Francesco Cepizzi Maitan dau pentru mercur o metodă de dozare gravimetrică rapidă cu 2-mercaptobenthiazol [8].

Noi am experimentat pentru dozarea mercurului, 2-mercapto 5-anilino 1-3-4 thiodiazol, substanță care se prezintă sub forma unei pulberi ușoare albe-gălbui, cu punct de topire 215—216°C, insolubilă în apă, solubilă în soluții de hidroxizi alcalini foarte solubilă în alcool. Soluțiile alcoolice precipită cu Ag^+, Pb^{2+}, $Hg^{2+}2$, Hg^{2+} Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{3+} .

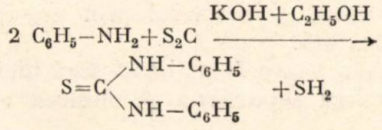


greutatea moleculară 209,778.

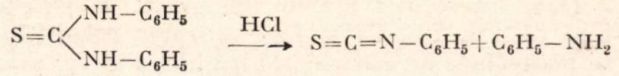
Prima metodă de sinteză se datorește lui Freund și Ingart [9] . Laboratorul de chimie organică a Facultății de Farmacie din Cluj a elaborat o nouă sinteză [10], pe care am reprodus-o pentru a ne prepara reactivul.

Redăm schematic mersul sintezei :

1. Anilina tratată cu sulfură de carbon în mediu de hidroxid de potasiu și alcool etilic trece în thiocatbanilidă, cu un randament practic de 50 % (cel teoretic 32,6 %).

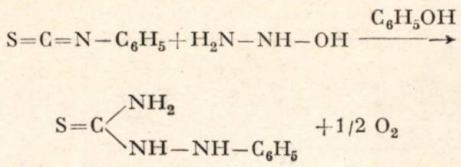


2. Thiocarbanilida tratată cu acid clorhidric, în decurs de 10—12 ore, trece în izothiocianatul de fenil :



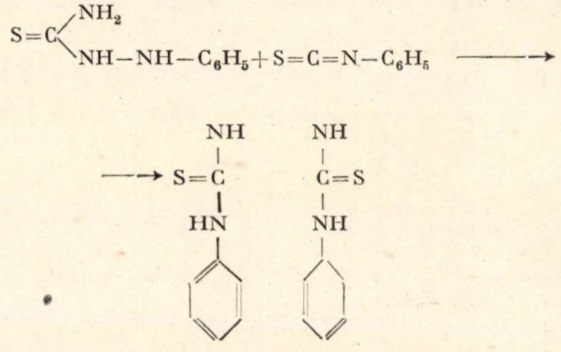
Randamentul reacției 64,8%-

3. Izothiocianatul de fenil reacționează în mediu de alcool etilic cu hidrat de hidrazină și dă fenilthiosemicarbazida :



Randamentul reacției 80%

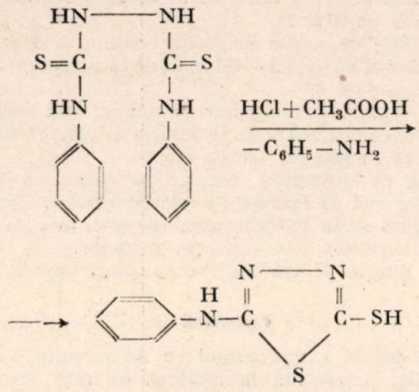
4. Fenilthiocarbazida tratată cu uzothiocianatul de fenil trece în anilida acidului hidrazin *N N'* bisthiocarbonic :



Randament 60%

5. Anilida acidului hidrazin *N N'* bisthiocarbonic prin tratare cu un amestec de acid clorhidric și acid acetic elimină

o moleculă de anilină rezultînd 2 mercapto 5 anilino 1,3,4, thiodiazol :



Randament 75%.

Sinteza se reproduce uşor în orice laborator, substanţele şi aparatura necesară fiind accesibile.

Încercările calitative şi cantitative pentru dozarea mercurului le-am executat cu soluţii titrate de diferite concentraţii de azotat mercuros, clorură mercurică şi azotat mercuric. Reactivul s-a preparat prin dizolvarea mercaptanului în alcool.

I.

Primele încercări le-am făcut cu o soluţie titrată de acetat mercuros. S-a obţinut un precipitat galben-cenuşiu, neomogen şi nestabil. Studiind diferitele condiţii de precipitare, am conchis că, probabil datorită unor reacţii redox şi de dismutaţie, nu se poate ajunge la un precipitat omogen şi stabil. Din acest motiv am renunţat la instituirea metodei de dozare a mercurului mercuros şi am trecut la mercurul bivalent.

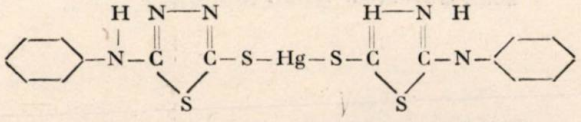
Cu soluţia de clorură mercurică se obţine iniţial un precipitat alb care trece vizibil, la adăugarea reactivului, într-un precipitat galben portocaliu, neomogen, amorf. La agitare şi încălzire pe baia de apă, precipitatul se transformă în decurs de 30—90 minute într-o formă cristalină, de culoare galbenă, stabilă şi uşor filtrabilă. Cu cît probele sînt mai concentrate în alcool şi conţin o cantitate mai mică de Hg^{2+}, cu atît timpul de transformare al precipitatului în forma cristalină şi omogenă este mai redus.

Pentru stabilirea compoziţiei precipitatului şi a formulei am dozat sulful şi mercurul (tabela 1).

Tabela 1

Elementul de dozat	Teoretic	Experimental	Eroare %
Hg	32,50	30,25	—0,77
S	20,79	20,85	+0,29

În urma rezultatelor analizei precipitatul are următoarea formulă de constituţie :



Greutatea moleculară 617,15

Pe baza acestei combinaţii cu greutate moleculară mare, insolubilă în alcool şi eter, s-a instituit metoda de lucru de dozare a mercurului.

Prepararea reactivului. Se prepară o soluţie alcoolică 5% de 2-mercapto 5-anilino 1,-3-4-thiodiazol. Reactivul se poate prepara la nevoie sau în cantităţi mai mari, cînd trebuie conservat în sticle cu dop şlefuit, deoarece altfel se poate oxida cu timpul.

Modul de lucru. Se măsoară cu b ureta sau cu microbiureta probele de clorură mercurică. Se diluează cu cel puţin un volum dublu de alcool şi se precipită sub agitare continuă. Se lasă probele pe baia de apă, agitînd din cînd în cînd, pînă ce precipitatul amorf trece în forma cristalină de culoare galbenă. Se filtrează imediat prin creuzele filtrante de porţelan sau de sticlă B_5 sau B_4, se spală cu alcool şi eter ,se usucă în vid şi se cîntăreşte.

$$F = 0{,}32505$$
$$\log F = 1{,}51195$$

În tabelele 2 şi 3 expunem rezultatele dozărilor de mercur din soluţii de clorură mercurică.

Tabela 2

Semierodozări

Hg teoretic g	Hg experiment. g	Diferenţă mg	Precipitat g	Hg %	Δ%
0,04714	0,04710	—0,04	0,1449	99,91	—0,09
0,04714	0,04710	+0,05	0,1452	100,11	+0,11
0,03771	0,03764	—0,07	0,1158	99,81	—0,19
0,03771	0,03777	+0,06	0,1162	100,15	+0,15
0,02828	0,02834	+0,04	0,0872	100,20	+0,20
0,01905	0,01898	—0,07	0,0584	99,65	—0,35
0,01905	0,01901	—0,04	0,0585	99,82	—0,18
0,01905	0,01895	—0,10	0,0585	99,48	—0,52
0,01507	0,01500	—0,07	0,0462	99,52	—0,48
0,01507	0,01516	+0,092	0,0465	110,59	+0,59

Tabela 3

Microdozări

Hg teoretic mg	Hg experiment mg	Diferenţă mg	Precipitat mg	Hg %	Δ %
10,050	10,018	—0,032	30,820	99,68	—0,32
10,050	10,104	+0,054	31,085	100,54	+0,54
10,050	10,081	+0,031	31,015	100,31	+0,31
5,025	5,009	—0,016	15,410	99,68	—0,32
5,025	5,060	+0,035	15,568	100,70	+0,70
0,804	0,808	+0,004	2,485	100,43	+0,43
0,804	0,796	—0,008	2,450	99,05	—0,95

Interpretarea rezultatelor cu ajutorul calculului statistic se caracterizează prin următoarele date :

Semimicrodozări $M = 99{,}93$
$n = 10$
$S^2 = 1{,}18.10^{-1}$
$P\% = 0{,}25$
Microdozări : $M = 100{,}05$
$n = 7$
$S^2 = 3{,}5.10^{-1}$
$P\% = 0.54$

După cum se vede, metoda propusă dă rezultate bune şi este sensibilă, putîndu-se doza mercurul din soluţii cu o concentraţie minimă de 40 γ Hg/ml.

Durata de efectuare a unei dozări este între 45 minute şi 2 ore în funcţie de cantitatea de mercur luată în lucru şi avînd în vedere toate operaţiunile preliminare descrise mai sus.

II.

Dozînd mercurul prin metoda expusă din soluţii de azotat mercuric rezultatele au fost nesatisfăcătoare, foarte mici.

Studiind factorii care influenţează dozarea, am constatat că acidul azotic liber folosit în dizolvarea azotatului mercuric în apă produce o oxidare parţială a reactivului la disulfură.

1. Am căutat să eliminăm acidul azotic, tratînd probele de azotat mercuric cu acid clorhidric diluat şi ducîndu-le la

sec pe baie de apă. După reluare cu apă şi diluare cu alcool, s a adăugat circa 10—15 ml reactiv pentru 0,1 g Hg şi s-a neutralizat soluţia cu cîteva picături de amoniac concentrat, pînă la un miros slab. Continuînd dozarea după metoda dată la clorură mercurică, rezultatele obţinute au fost mai mici datorită volatilizării parţiale a clorurii mercurice, ceea ce a fost de aşteptat.

2. Pentru a evita formarea clorurii mercurice, am încercat eliminarea acidului azotic prin simpla aducere la sec pe baie a probelor de azotat mercuric. În reziduul reluat cu apă acidulată cu acid clorhidric s-a dozat mercurul ca mai sus. Rezultatele dozărilor au fost bune.

În tabela 4 redăm aceste rezultate.

Tabela 4

Hg teoretic g	Hg experiment. g	Diferenţă mg	Precipitat g	Hg %	Δ %
0,06136	0,06150	−0,06	0,1886	99,92	−0,08
0,05113	0,05090	−0,25	0,1566	99,56	−0,44
0,05113	0,05103	−0,10	0,1570	99,81	−0,19
0,05113	0,05145	+0,42	0,1583	100,66	+0,60
0,05113	0,05113	—	0,1573	100,00	—
0,04090	0,04079	−0,11	0,1255	99,73	0,027

3. Ne am pus întrebarea dacă orice cantitate de acid azotic împiedică dozarea. Pentru aceasta am preparat o serie de soluţii de azotat mercuric, folosind diferite concentraţii de acid azotic pentru dizolvarea azotatului mercuric. Fără a mai duce probele la sec, am procedat la dozarea mercurului în mod identic ca în cazurile anterioare. Rezultatele dozajelor au arătat că în prezenţa unor concentraţii de acid azotic mai mici de 0,2—0,3 *n*, nu mai este necesară eliminarea acidului. În această situaţie, timpul afectat dozajelor se reduce mult, eliminîndu-se operaţia cea mai îndelungată, de a evapora la sec.

Tabela 5

Hg teoretic g	Hg experiment. g	Diferenţă mg	Precipitat g	Hg %	Δ %
0,04672	0,04681	−0,09	0,1440	100,20	+0,20
0,04672	0,04674	+0,02	0,1438	100,05	+0,05
0,03504	0,03514	=0,10	0,1081	100,28	+0,28
0,03504	0,03523	+0,19	0,1084	100,55	+0,55
0,03504	0,03501	−0,03	0,1077	99,91	−0,09
0,02336	0,02540	+0,04	0,0720	100,20	+0,20
0,02336	0,02327	−0,09	0,0716	99,63	−0,37

Interpretarea rezultatelor din tabela 4 şi 5 se caracterizează prin următoarele date statistice:

$M = 100{,}03$

$n = 13$

$S^2 = 9{,}32.10^{-2}$

$P = 1{,}8.10^{-2}$

In concluzie

a) Dacă soluţia de azotat mercuric conţine acid azotic în concentraţie mai mare de 0,2—0,3 *n*, dozarea mercurului se va executa ca la punctul 2.

b) Dacă soluţia de azotat mercuric conţine acid azotic în concentraţie mai mică de 0,2—0,3 *n*, dozarea mercurului se va efectua ca la punctul 3.

Comparînd rezultatele dozărilor de mercur din soluţia de azotat mercuric cu cele obţinute pe soluţia de clorură mercurică, observăm că ele sînt tot atît de exacte.

Din motive de dificultăţi tehnice, începînd cu această lucrare nu vom mai da rezultatele microdozărilor, ci ne vom mărgini pentru a arăta sensibilitatea metodei, la a da numai limita de diluţie pentru fiecare element în parte.

Limita de diluţie pentru Hg^{2+} din azotat mercuric este $1 : 10^4$.

Concluzii

Metoda de dozare a mercurului cu 2-mercapto 5-anilino 1-3-4-thiodiazol, prezentată în lucrarea de faţă are următoarele avantaje:

1. Datorită greutăţii moleculare mari a mercaptidei obţinute şi a faptului că este foarte greu solubilă, metoda oferă rezultate exacte şi cu ajutorul ei se poate doza mercurul în cantităţi foarte mici.

2. Sensibilitatea reactivului permite dozări pînă la o concentraţie minimă de 40 γ/ml.

3. Alcoolul necesar dozărilor se poate recupera între 50—60 %.

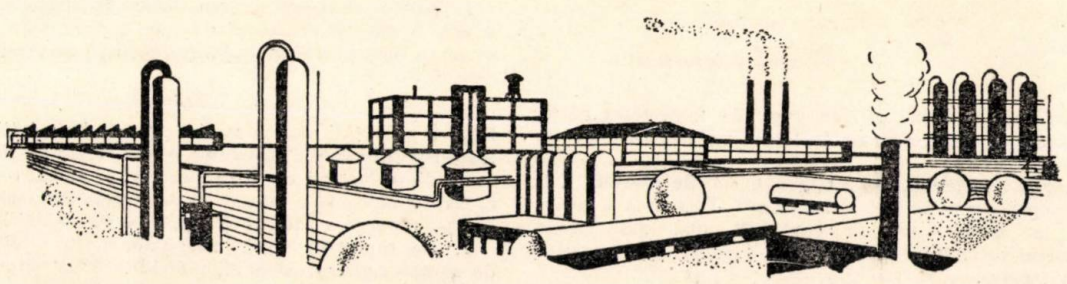
4. Metoda pentru dozarea mercurului din soluţii de clorură mercurică, cu mici modificări şi adaptări se poate folosi şi la dozarea mercurului din soluţii de azotat mercuric.

5 Metoda şi aparatura simplă de sinteză a reactivului, materiile prime uşoare accesibile, fac ca dozarea să poată fi utilizată la nivelul oricărui laborator de analize.

6. Metoda a fost aplicată cu rezultate bune şi la controlul medicamentelor oficinale cu mercur. Această aplicaţie este pentru noi foarte importantă deoarece urmărim pe lîngă scopul propriu-zis al lucrării, şi o îmbunătăţire a metodelor date în diversele farmacopei.

Bibliografie

1. *Popper E., Ariton N., Popa-Crăciuneanu R.,* Studii şi cercetări de chimie, Cluj, 1956, nr. 1—4, pag. 85.
2. *Popper E., Junie V., Popa L.* Studii şi cercetări de chimie, Cluj, 1956, nr. 1—4, p. 89.
3. *Popper E., Popa L., Junie P., Roman R.,* O nouă metodă gravimetrică rapidă macro. semimicro şi micro de dozare a plumbului cu reactivi organici. (Sub tipar).
4. *Popper E.. Ariton N., Crăciuneanu R.,* Aplicarea metodei de dozare a plumbului prin intermediul mercaptanilor pe forme oficinale farmaceutice (Sub tipar).
5. *Popper E., Popa L., Junie V., Roman R.,* Aplicarea metodei de dozare a plumbului prin intermediul mercaptanilor la controlul medicamentelor (Sub tipar).
6. *Spacu Gh., Kuras M.,* Chem Zbl., 1935, II, 2984.
7. *Kuras M.,* Chem. Zbl. 1939, XX, 3605, 1941, II, 84, 1942, I, 2040.
8. *Ubaldini Ivo* u. *Francesco Cepizzi Maitan.,* Chem. Zbl. 1955, p. 7047.
9. *Freund* şi *Ingart.,* Ber. 28, 1955.
10. *Silberq A., Siniti I., Cosma H., Proinov I.,* Asupra unor adiţii la senevoli. Nota I (Sub tipar).



METODĂ RAPIDĂ PENTRU DETERMINAREA IONILOR DE CALCIU ŞI MAGNEZIU

Chim. MARIETA MIHĂLCESCU

RITMUL dezvoltării industriei chimice în ţara noastră ne obligă să adoptăm o atitudine mai operativă faţă de modul de urmărire a proceselor tehnologice.

Sarcina principală a tuturor chimiştilor este de a căuta să înlocuiască metodele de analiză greoaie, laborioase, de durată etc. cu altele moderne simple, rapide şi precise, cu scopul de a sincroniza mijloacele de control ale unui proces tehnologic, cu desfăşurarea acestuia.

Se cunoaşte cît durează şi cît de complicată este metoda clasică de analiză a calciului şi a magneziului, în general. În cazul cînd aceste elemente se găsesc în cantităţi foarte mici cum este de exemplu : în apa industrială, în sarea industrială, în saramură etc., metoda devine şi mai neplăcută, prin faptul că cere o atenţie mult mai mare, pentru ca precizia rezultatelor să nu sufere prin operaţiile intermediare de separare de celelalte elemente ce se mai găsesc în materialul supus analizei.

În acest scop s-a căutat aplicarea metodei complexometrice cunoscută la noi destul de vag.

Se cunoaşte de multi ani rolul pe care îl au substanţele complexe în analize, şi care în anumite condiţii de *p*H dau complecşi specifici cu diferiţi cationi. Aceste substanţe complexe sînt folosite în acidimetrie, colorimetrie, gravimetrie, titrimetrie, electroliză, potenţiometrie etc.

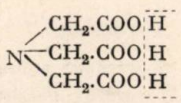
Cu ajutorul unui prospect [2] s-a instituit o metodă rapidă de dozare a ionilor de calciu şi magneziu în saramura de la electroliză, pe care am extins-o şi la alte materiale cu conţinut în chiar urme din aceşti ioni.

În comerţ se găsesc următoarele substanţe complexe indicate între altele şi pentru dozarea ionilor de calciu şi magneziu :

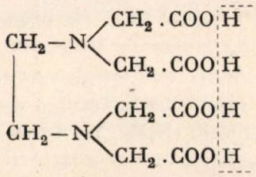
2. Complexon 1 (sau acidul nitrilic-triacetic, reprezentat pe scurt prin formula XH_3, cu greutatea moleculară = 191,1. cu ajutorul căruia se pot determina următorii cationi :

Cd^{2+}. Co^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+} ,Ce^{2+} Fe^{2+}, Mn^{2+}

cationi trivalenţi şi elementari. Formula este următoarea :

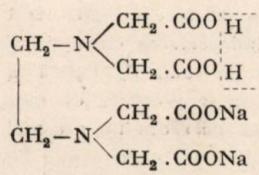


2. Complexon 2 — acidul etilendiaminotetraacetic, cu formula :



reprezentat pe scurt prin YH_4, cu greutatea moleculară = 292,1.

3. Complexon 3 — sarea disodică a acidului etilendiaminoteracetic, cu greutatea moleculară = 372,1, avînd formula :



reprezentat pe scurt prin ($H_2Na_2Y.2\ H_2O$) folosit în următoarele dozări :

Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+},

$Pb^{2},+Ce^{2+4}$, La^{3+} etc·

Mecanismul reacţiei între complexoni III şi ionii de calciu şi magneziu, este următorul :

$$H_2Na_2Y + Ca^{2+} \rightarrow Ca\ Na_2\ Y + 2\ H^+$$

$$H_2Na_2\ y + Mg^{2+} \rightarrow Mg\ Na_2\ Y + 2\ H^+$$

în consecinţă o moleculă de complexon se combină cu o moleculă a cationului cercetat prin înlocuirea a doi atomi de hidrogen. Deci 1 cm^3 de soluţie *m*/10 de complexon corespunde la 4,008 mg Ca sau la 2,432 mg magneziu.

După cum se vede, complexionii folosiţi sînt substanţe organice care au în molecula lor mai multe funcţii acide. Ionii de hidrogen pot fi înlocuiţi parţial sau total prin ioni metalici.

Din literatura şi din rezultatele obţinute de noi sîntem îndreptăţiţi să credem că metodele complexometrice vor duce cu timpul, la părăsirea aproape totală a metodelor clasice, în special cele de lungă durată reducîndu-se astfel de la ore sau zeci de ore, la minute sau zeci de minute.

Principiul metodei

Prin metoda complexometrică se înţelege o metodă directă de analiză titrimetrică a ionilor metalici, care cu anumite substanţe pot da naştere la complecşi. Astfel de titrări pot fi efectuate cu cele mai simple mijloace, necesitînd pe lîngă o soluţie normală de NaOH, numai una sau două soluţii de titrare, care se obţin prin simpla cîntărire a substanţei complexe.

Ceea ce este caracteristic acestei metode este folosirea de indicatori specifici sau apropiaţi care, în soluţie, în prezenţa ionilor căutaţi au o culoare specifică complexului ce-l formează cu ionul respectiv, iar în momentul cînd acesta dispare din soluţie (prin complexarea lui cu soluţia de titrare) culoarea indicatorului virează brusc.

Indicatorul specific pentru determinarea ionului de calciu este purpureatul de amoniu (Murexid) care în mediu alcalin şi în prezenţa ionilor de calciu are o culoare roşie-cărămizie puternică, iar la dispariţia acestui ion din soluţie virează în roşu violet. Caracteristica acestui indicator este faptul că prezenţa ionilor de magneziu în soluţie nu influenţează cu nimic virarea lui.

Prezenţa în soluţia de cercetat a cantităţilor mari de Fe şi Al împiedică virarea şi duce la rezultate eronate. Urme din aceste metale însă nu împiedică precizia.

Pentru dozarea magneziului nu există un indicator specific, ci unul apropiat şi anume : colorantul diazoic cunoscut în industrie sub numele de negru de eriocrom T. Acest indicator colorează o soluţie alcalină (*p*H = 10) în albastru. Prezenţa în soluţie a ionilor de magneziu îl face să vireze în albastru-violet, culoare caracteristică complexului format de indicator cu ionii de magneziu.

Am spus mai sus că eriocromul nu este un indicator specific pentru magneziu, pentru că, în prezenţa ionilor de calciu aceasta formează complecşi şi cu calciul, de aceea în prezenţa lui se dozează suma ionilor de calciu şi magneziu.

Prin titrarea succesivă cu soluţie de complexon III m/10, a aceleeaşi soluţii, în prezenţă de Murexid se determină ionii de calciu, iar în prezenţă de eriocrom T se determină suma ionilor de calciu + magneziu. Prin diferenţă se obţine valoarea concentraţiei ionilor de magneziu.

Precauțiuni

Pentru dozarea ionilor de calciu și magneziu se vor lua următoarele precauțiuni:

1. Proba va fi adusă la o astfel de diluție încît să nu conțină mai mult de 0,5 g/l Ca^{2+}.

2. *p*H-ul soluției să fie minimum 12, ceea ce se obține cu ajutorul soluției de NaOH *n*/1.

3. Adăugarea indicatorului se face astfel încît proba de cercetat să aibă o culoare intensă, pentru a prinde mai ușor momentul virării în acest caz special.

Pentru dozarea ionilor de magneziu se vor lua următoarele precauțiuni:

1. Proba va fi diluată pînă la un conținut maxim de 0,2 g/l magneziu.

2. *p*H-ul soluției se va menține la o valoare = 10 cu ajutorul unei soluții tampon.

3. Titrarea se va efectua la o temperatură de minimum 40°C. O temperatură mai mică împiedică virarea spontană a indicatorului.

4. Pentru fiecare probă se va folosi o cantitate de 0,2—0,4 mg indicator. Culoarea soluției nu trebuie să fie prea intensă pentru a se observa mai bine virarea.

Reactivi

1. *Soluție de complexon III m*/10 (Se dizolvă 37,21 g substanță în puțină apă distilată și fiartă în prealabil. La nevoie se încălzește puțin pentru a ușura dizolvarea. Se aduce la balon cotat de 1 000 cm³ și se completează la semn). Un cm³ din soluția de complexon corespunde unei cantități de 4,00 mg calciu.

2. *Murexid.* Se cîntărește 0,1 g indicator care se amestecă intim în mojar cu 10 g clorură de sodiu proanalizi, mojarată fiind în prealabil. Se poate folosi și soluție saturată în apă dar aceasta prezintă dezavantajul de a se descompune în timp, fapt care ar necesita prepararea de soluție mereu proaspătă, după cum afirmă cercetătorii. Din acest motiv, noi am folosit indicatorul sub formă de pulbere diluat cu NaCl, în raportul arătat mai sus deoarece se poate păstra indefinit.

Se aplică în toate cazurile în care nu se dozează ionii de clor și sodiu. În aceste situații se recomandă să se folosească soluție de indicator.

3. *Eriochrom T.* Se procedează la fel ca la Murexid sau se prepară soluție alcoolică (2 g dizolvat în 500 g alcooletil c).

4. *Soluția tampon.* Se prepară o soluție din 350 cm³ NH_3 (25%), 54 g NH_4Cl și se completează la 1 000 cm³ cu apă distilată.

5. Soluție de NaOH *n*/1.

Modul de lucru

a) Se controlează în prealabil factorul soluției de complexon III cu ajutorul unei soluții de $CaCl_2$ sau $CaCO_3$ titrată. Soluția prezintă avantajul că este stabilă un timp îndelungat (după 6 luni soluția și-a păstrat factorul).

b) Se aduce proba la diluția recomandată (aproximativ) într-un balon cotat.

Voi prezenta modul de lucru în general și apoi cel special la dozarea calciului și magneziului în saramura de la electroliză.

1. Dozarea concentrației ionilor de calciu

a) Din balonul cotat se ia cîte 10 cm³ soluție și se trec în două pahare conice de 300 cm³.

b) Se adaugă în probă 80 cm³ apă distilată și 10 cm³ soluție de NaOH *n*/1. Dacă soluția este prea diluată se poate mări volumul probei alicote, cu condiția să nu se depășească volumul total de 100 cm³ după ce s-a adăugat soluție de NaOH. În calculul final se va ține seama de proba aplicată luată în lucru.

c) Se adaugă Murexid pînă la culoarea roșie-cărămizie intensă.

d) Se titrează cu soluție de complexon din microbiuretă, pînă la virarea indicatorului de la roșu-cărămiziu la roșu-violet.

e) Se citește volumul de soluție de titrare folosit după care se mai adaugă o cantitate oarecare de soluție pentru a asigura culoarea.

f) Această probă se păstrează ca etalon de culoare pentru proba doua, în care se adaugă atît reactiv pînă ce prima picătură face culoarea probei egală cu cea a etalonului.

Calcul

$$\% \text{ Ca} = \frac{N.F.\ 0{,}004008 \cdot 100}{G} = \frac{N.F.\ 0{,}4008}{G}$$

N = numărul de cm³ folosiți de soluție de complexon
F = factorul soluției de complexon
G = greutatea probei luată în analiză

2. Dozarea ionului de magneziu

a) Se repetă operația de la punctul a.l.

b) În prima probă se adaugă 10 cm³ soluție tampon

c) Se completează cu apă la 100 cm³

d) Se încălzește proba la 50...55°C (cu scopul de a nu scădea temperatura sub 40°C în timpul titrării).

e) Se adaugă circa 0,2 mg eriochrom observîndu-se ca culoarea să nu fie prea intensă.

f) Se titrează cu soluția de complexon din microbiuretă pînă cînd culoarea roșie-violetă virează în albastru-net. Se citește volumul soluției folosite.

g) Se adaugă un exces de reactivi pentru a asigura culoarea și se păstrează ca etalon de culoare.

h) Se repetă operațiile de mai sus cu cel de al doilea pahar pînă ce prima picătură de soluție de titrare face culoarea probei egală cu culoarea probei etalon.

Calcul

$$\% \text{ Mg} = \frac{(N_1 - N)\ F.\ 0{,}002432}{G} \times 100 = \frac{n_2 . F . 0{,}2432}{G}$$

N — numărul de cm³ de soluție folosiți în cazul titrării în prezență de Murexid.

N_1 — numărul de cm³ folosiți în cazul titrării în prezența de eriochrom.

n_2 — diferența între numărul de cm³ de soluție N_1 și N.

F — factorul soluției de complexon

G — greutatea probei

Observații

Se atrage atenția că prezența anumitor metale grele poate îngreuna virarea indicatorului, neajuns ce poate fi înlăturat prin adăugare de circa 0,5 g cristale de Na_2S. în probă.

În cazul determinării factorului soluției de complexon cu o sare pură de calciu, se recomandă să se facă această operație separat, cu ambii indicatori, Eriochromul prezintă curiozitatea că în absența ionilor de magneziu nu virează caracteristic. Din acest motiv este absolut necesar să se adauge în proba cu care se determină factorul, o cantitate mică de sare complexă de magneziu (N_2Mg Y). În lipsa acesteia se poate folosi un volum de cîțiva cm³ de soluție titrată de $MgCl.6H_2O$.

Aplicarea metodei la analiza saramurii electrolitice

Saramura electrolitică conține clor dizolvat. Prezența acestui corp oxidant împiedică virarea indicatorului.

După încercări multiple, pentru îndepărtarea clorului, nu prin evaporare la sec care mărește mult timpul de analiză, m-am fixat la îndepărtarea clorului prin reducerea lui cu soluție de arsenit de sodiu *n*/10 pînă la dispariția asestuia (proba cu picătura în prezență de soluție iodoamidonată.) Soluția de arsenit de sodiu nu are nici o influență asupra indicatorului, fapt dovedit cu probe oarbe.

Modul de lucru

a) Se pipetează 50 cm³ într-un pahar cilindric de 400 cm³.
b) Se reduce clorul din soluție cu soluție de arsenit de sodiu *n*/10 prin titrare, pînă la dispariția totală a acestuia.
c) Se aduce proba în balon cotat de 500 cm³ și se completează la s mn.
d) Din balonul cotat se iau două probe a 50 cm³ ce se trec în două pahare conice de 300 cm³.
e) Se adaugă 40 cm³ apă distilată.
f) Pentru dozarea ionului de calciu se adaugă 10 cm³ soluție de NaOH *n*/10 și se titrează în prezență de Murexid în aceleeași condiții ca la modul general de lucru.

Calcul

$$g/l\ Ca = N.F.0{,}004008.10.20 = N.F.0{,}8016$$

Dozarea magneziului

a) Se ia din ace'așl balon cotat două probe a 50 cm³ ce se trec în două pahare conice de 300 cm³.
b) Se adaugă 40 cm³ de apă și 10 cm³ soluție tampon
c) Se încălzește la temperatura de 50...55°C.
d) Dacă este nevoie se adaugă cîteva cristale de sulfură de sodiu.
e) Se adaugă indicator (eriochrom) și se titrează.

Calcul

$$g/l\ Mg = (N_1 - N).F.0{,}002432\ 10{,}20 = (N_1 - N)\ F.0{,}4864$$

Se dau mai jos rezultatele obținute la analiza saramurii de la electroliză în ioni de Ca și Mg, prin cele două metode : una clasică (voltmetrică sau gravimetrică) și cealaltă complexometrică. (tabela 1 și 2).

4. Saramură (concentrația mare în NaCl nu impiedică dozarea).

5. Duritatea apei (metodă recomandată în mod special de cercetători care o consideră superioară tuturor metodelor folosite pînă în prezent).

Determinarea durității apei

a) La un litru de apă se adaugă 50 cm³ soluție tampon și 5—10 cm³ soluție alcoolică de eriochrom sau indicator, în felul cum îl folosim noi.

b) Se titrează cu soluția de complexon III *n*/10, din microbiuretă, la o temperatură superioară celei de 40°C, pînă ce indicatorul virează din albastru-violet în albastru net.

Un cm³ soluție de titrare corespunde la 1° francez de duritate.

În cazul cînd se dorește să se lucreze în cantități mai mici de apă, 200 cm³, se recomandă să se dilueze soluția de titrare în raportul de 1 : 5.

Dacă apa conține metale ca : Cu, Fe, Mn acestea se fac inofensive înainte de titrare prin adăugarea în probă a 0,5 g cristale de Na_2S.

După cum se vede, determinarea durității apei prin această metodă se reduce la două titrări.

Avantajele metodei complexometrice

1. Rapiditate. Scurtarea considerabilă a timpului de analiză, după cum reiese din tabelă.

2. Precizie. Cînd elementele căutate sînt în cantități mici, eliminarea operațiilor de filtrare, spălare, calcinare, separare etc. propice unor erori duce la rezultate precise.

Tabela 1

Rezultatul dozărilor de calciu în g/l, în saramura de la electroliză

Felul metodei de analiză	1	2	3	4	5	6	Timpul necesar unei dozări
Volumetrică	0,32	0,67	0,85	0,86	0,89	0,90	minimum 5 ore
Complexometrică	0,34	0,67	0,88	0,86	0,90	0,92	maximum 30′

Tabela 2

Rezultatele ionilor de Mg. în g/l

Felul metodei de analiză	1	2	3	4	5	6	Timpul necesar unei dozări
Gravimetrică	0,002	0,003	0,006	0,009	0,001	00,11	minimum 32 ore
Complexometrică	0,003	0,0047	0,007	0,010	0,013	0.0135	maximum 30′

Timpul total de dozarea ambilor ioni este de circa o oră.

Din compararea rezultatelor de mai sus apare evidența superioritate a metodei noi față de cea veche, prin scurtarea considerabilă a timpului.

Rezultatele mai mici obținute cu metodele clasice se datoresc operațiilor intermediare, caracteristice acestor metode, și anume : separarea de siliciu și fier, filtrări, spălări etc

Domenii de aplicare

Metoda se poate aplica la analiza oricăror substanțe cu condiția să se respecte diluția recomandată și *p*H-ul.

Se pot analiza următoarele substanțe :
1. Piatra de var
2. Var ars.
3. Sare industrială.

3. Simplitate. Pentru dozarea ambelor elemente, toate operațiile se reduc la patru pipetări în paharul în care se face și titrarea.

4. Sensibilitate. Se obțin rezultate absolut precise pentru cantități de ordinul de mărime 0,0001 g.

5. Economie de personal cu calificare superioară, analiza putînd fi efectuată de către un laborant instruit.

Avantajele de mai sus ne-au determinat să recurgem la aceasta metodă care se aplică în Uzinele Chimice Turda de un an de zile.

Bibliografie

1. *Schwarzenbach G., Ackermann H.*, He'v. Chem. Acta, 30, 1947, 1798.
2. *Schwarzenbach G.*, Prospect după patent Austriac nr. 345126.

DOZAREA Cu^+ ÎN PREZENȚA Cu^{2+} H^+ ȘI NH_4^+ ȘI A DIVERSELOR SUBSTANȚE ORGANICE NESATURATE, PENTRU CONTROLAREA SOLUȚIILOR CATALIZATOARE, LA PREPARAREA VINILACETILENEI PRIN DIMERIZAREA ACETILENEI

Dr. O. FREHDEN și chim. IULIANA CONU

TRANSFORMAREA catalitică a acetilenei în vinilacetilenă și în Cleropren și prin polimerizarea acestuia din urmă conduce la cauciucuri sintetice pe bază de clor, cunoscute în general sub denumirea de „Sovpren" și „Neopren".

Vinilacetilena rezultă prin introducerea de acetilenă într-o soluție catalizator, compusă dintr-un amestec de acid clorhidric, clorură cuproasă și clorură de amoniu, la 50°C prin dimerizare.

Un alt catalizator asemănător, bazat tot pe clorura cuproasă conduce transformarea vinilacetilenei formate, în Cloropren.

Reactiile pe care este bazat acest procedeu sînt reprezentate în felul următorI :

$$2\ CH.CH \rightarrow CH_2 = CH - C.CH \xrightarrow{+\ HCl} CH_2 = CH - \underset{\displaystyle C = CH_2}{\overset{\displaystyle Cl}{|}} =$$

Pentru urmărirea acestor procese este necesar de a cunoaște compoziția catalizatorului în orice moment de lucru și în special a conținutului în substanță activă a lui, adică a cuprului monovalent.

În timpul funcționării instalației de preparare a vinilacetilenei, se observă o concentrare a soluției catalizatorului din cauza antrenării apei de către gazele ce ies din reacție. Pentru a menține concentrația soluției în cea inițială prevăzută de rețetă, este necesară cunoașterea riguroasă a concentrației sărurilor de Cu^+ a NH_4Cl și a acidului clorhidric în soluția catalizatorului. S-a căutat găsirea unei metode rapide de dozare a Cu^+ în prezenta Cu^{2+} care să poată fi executată chiar în secția de fabricație.

În general, în literatura consultată nu s-au găsit indicații pentru dozarea Cu^+ în amestecul complex din catalizator. Metodele expuse se referă în special la dozarea Cu total, fie sub formă monovalentă, fie sub formă de Cu^{2+}. Din literatura consultată cităm următoarele metode de dozare a Cu^+ :

Dozarea Cu^+ cu $KMnO_4$ [1, 2, 3]. Dozarea Cu^+ prin titrarea cu o soluție $KMnO_4$ 0,1 *n* este indicată pentru analiza unui amestec de Cu^+, Cu metalic și Cu^{2+}. Titrarea Cu_2O se face cu $KMnO_4$ în soluție sulfurică în atmosferă de CO_2 pînă la apariția unei coloratii roz. Verificarea metodei manganometrice s-a făcut prin titrarea iodometrică a Cu^{2+} rezultat. Metoda indică titrarea excesului de permanganat cu o soluție de oxalat de sodiu sau $Na_2S_2O_3$. Metoda descrisă a fost aplicată pentru analiza unui amestec de Cu_2O, CuO și Cu metalic. În cazul Cu^+ din soluția catalizatorului, metoda nu poate fi aplicată, deoarece substanțele organice nesaturate prezente în soluție sînt și ele oxidate cu permanganat. Reacția de oxidarea substantelor organice fiind o reacție lentă, virajul devine neprecis, rezultatele mult mai mari și nereproductibile.

Dozarea Cu_2O *prin titrare cu* $KMnO_4$ *în prezența unui indicator* [4]. Metoda de dozare expusă constă în titrarea Cu_2O în soluție sulfurică cu permanganat de potasiu în prezența ortotoluidinei ca indicator. Dezavantajele acestei metode sînt aceleași cu cele expuse pentru metoda de mai sus. Titrarea manganometrică se poate aplica numai în cazul analizei unei substanțe pure. Prezența impurităților organice face imposibilă folosirea unei astfel de metode.

Titrarea Cu^+ *prin oxidarea cu* Ce^{IV}. S-au găsit indicații în litratură [5] pentru titrarea Cu^+ cu o soluție de sulfat ceric în prezența unor indicatori de oxido-reducere (acid fenilantranilic). Aplicarea acestei metode este legată de reactivi neuzuali scumpi și din import.

Dozarea Cu^+ *prin precipitarea ca* CuSCN [6]. Această metodă este indicată în literatură pentru dozarea cuprului total sub formă de Cu^+. Precipitarea ca CuSCN se face în atmosferă reducătoare de SO_2 astfel încît tot cuprul prezent în soluție este redus la Cu^+ și determinat ca atare. Dozarea Cu ca CuSCN este descrisă fie ca o metodă gravimetrică (metoda Rivot) fie ca o metodă volumetrică : se precipită Cu cu NH_4 SCN în exces și se determină excesul de NH_4SCN prin titrarea argentometrică [7] sau cu $KMnO_4$ 0.1 *n*. Variantele volumetrice în această formă nu au putut fi aplicate în cazul catalizatorului, deoarece titrarea argentometrică este împiedecată în prezența ionilor Cl din soluție, iar titrarea manganometrică de prezența substanțelor organice reducătoare. Pentru procesul tehnologic al vinilacetilenei s-a încercat ca o soluție provizorie, aplicarea metodei gravimetrice Rivot, pentru dozarea Cu^+ din soluția catalizatorului. Nu s-au găsit indicații în literatură pentru dozarea unui amestec de Cu^+ și Cu^{2+} cu ajutorul metodei Rivot. S-a presupus că absența substanțelor reducătoare reacționează numai Cu^+ cu ionul SCN care poate fi dozat astfel selectiv în amestec cu Cu^{2+}.

Pentru a stabili influența Cu^{2+} asupra dozării Cu^+ prin această metodă s-a procedat în felul următor : s-a făcut o soluție de Cu_2Cl_2, pură, de conținut cunoscut (soluția I). Din această soluție s-au făcut dozări gravimetrice conform metodei Rivot însă în absența atmosferei reducătoare de SO_2. S-au repetat apoi probele de mai sus cu adaosuri diferite de Cu^{2+}. Rezultatele obținute sînt date în tabela 1.

După cum se observă din tabela 1, dozarea Cu^+ prin precipitarea cu NH_4SCN se poate face în absența atmosferei reducătoare numai în cazul CuCl pure. În prezența Cu^{2+} se obțin rezultate nereproductibile și mult mai mari. Explicația

Tabela 1

Proba nr.	Sol. (Cu_2Cl_2) ml	Sol. (Cu_2Cl_2) g	NH_4SCN 5%. ml	H_2O ml	Cu^{2+} ml	Cu^{2+} g	Timp de precipitare min	CuSCN cîntărit g	Cu_2C_2l găsit %	Obs.
1	1	0,0975	25	50	—	—	60	0,1213	101	
2	1	0,0975	25	50	—	—	60	0,1215	101	
3	1	0,0975	25	40	10	0,064	60	0,1704	143	
4	1	0,0975	25	40	10	0,064	60	0,1785	149	
5	1	0,0975	25	25	20	0,128	60	0,2755	231	
6	1	0,0975	25	25	20	0,128	60	0,2674	222	

acestui fapt constă în aceea că Cu^{2+} formează cu tiocianații alcalini sărurile respective de Cu^{2+} care trec încet în sarea cuproasă albă. Are loc o reacție de dismutație [8] și [9].

$$2\ Cu^{+}(SCN)_2 = 2\ CuSCN + (SCN)_2$$

cu formare de rodanură cuproasă și ditiocian.

După cum se observă din tabela 1, cantitățile de Cu^{+} și Cu^{2+} luate spre analiză în cazul de față au fost cam de același ordin de mărime. În cazul catalizatorului din fabricația cloroprenului, cantitățile de Cu^{2+} prezente în soluție sînt mult mai mici, astfel că și erorile de dozare devin mai mici. Erorile de dozare cresc cu procentul de Cu^{2+} din soluție. Pentru analiza Cu^{+} din solutia catalizatorului s-a folosit mult timp această metodă care, după cum se vede, dă rezultate reale în cazul soluției proaspete cu conținut mic de Cu^{2+}. Afară de dezavantajele arătate, metoda mai prezintă și neajunsul de a fi gravimetrică, de lungă durată și improprie pentru controlul curent al fabricației.

Dozarea Cu^{+} *prin titrare cu SCN* [10] [11]. Metoda indicată de Kolthoff se bazează pe titrarea Cu^{+} cu o soluție de NH_4SCN etalon, în prezența Fe^{3+} ca indicator. Această metodă este recomandată pentru analiza Cu total sub formă de Cu^{+}. Titrarea se execută în atmosferă de gaz inert după reducerea cuprului cu hidroxilamină. Metoda nu este prevăzută pentru analiza unui amestec de Cu^{+} și Cu^{2+}. Autorul metodei recunoaște că rezultatele obținute cu această metodă sînt mai mici decît cele teoretice, deoarece o parte din Cu^{+} este oxidat de Fe^{3+} la Cu^{2+}.

Partea experimentală. Pentru dozarea Cu^{+} în condițiile catalizatorului am experimentat două metode:

1. *Dozarea* Cu^{+} *prin oxidarea cu* Fe^{3+} *și retitrarea* F^{2+} *obținut cu* $KMnO_4$.

Principiul acestei metode se găsește expus în analiza zahărului după metoda Bertrand [12]. Oxidul cupros rezultat prin reducerea soluției tartrice de Cu^{2+} este titrat cu Fe^{3+} iar Fe^{2+} rezultat se titrează cu $KMnO_4$.

$$Cu_2O + 2HCl + 2Cl + Fe = 2Cl_2Cu + 2Cl_2Fe + H_2O \quad [13]$$

Nu s-au găsit indicații în literatură pentru dozarea Cu_2Cl_2 pure sau în amestec cu Cu^{2}, conform acestui principiu. S-au stabilit experimental condițiile de analiză pentru dozarea clorurii cuproase pure, conform principiului enunțat.

Dozarea clorurii cuproase pure. Pentru studiul dozării clorurii cuproase pure prin oxidare cu Fe^{3+} și retitrarea Fe^{2+} cu $KMnO_4$ am purificat clorura cuproasă tehnică prin spălări repetate cu acid acetic glacial și uscarea la un uscător cu raze infraroșii. Am obținut în felul acesta un produs alb uscat, corespunzător normelor cerute de „Analar". Încercările de dozare s-au făcut pe această substanță. Deoarece Cu_2Cl_2 este o substanță foarte ușor oxidabilă și pentru a evita erorile datorită oxidării cu oxigen din aer sau cu oxigenul din soluția apoasă, s-a lucrat în atmosferă de gaz inert. În literatură se recomandă folosirea unui curent de azot sau de bioxid de carbon; în cazul nostru am folosit un curent de gaz metan purificat prin spălare cu soluție de NaOH; s-a procedat în felul următor: s-a introdus în vasul de titrare soluția sulfurică de Fe^{3+} apă soluție Ziemermann-Reinhardt și s-a barbotat timp de 15 minute un curent de gaz metan. S-a introdus apoi proba de Cu_2Cl_2 și s-a titrat Fe^{2+} obținut cu $KMnO_4$ 0,1 *n*. Lucrîndu-se în felul acesta s-a urmărit:

Studiul diluției. S-au făcut conform tabelei 2, probe cu cantități diferite de apă. S-a observat conform tabelei că probele nediluate prezintă un viraj neprecis greu de observat. Pentru ca analiza să decurgă în bune condițiuni este necesară diluarea probei de 0,1 g Cu_2Cl_2 cu cel puțin 25 ml H_2O. Lucrîndu-se în atmosferă de gaz metan, cantitatea de H_2O adăugată pentru diluție nu influențează rezultatele.

Stabilirea excesului de Fe^{3+} *necesar reacției.* S-a stabilit conform tabelei 3, cantitatea de Fe^{3+} necesară reacției de oxidare a Cu^{+}.

S-a preparat o soluție de Cu_2Cl_2 care conținea 0,0975 g Cu_2Cl_2/ml = 97,5 mg Cu_2Cl_2/ml.

Greutatea moleculară a Cu_2Cl_2 este după greutățile atomice din 1952 198,0 și echivalentul pentru o soluție *n*/10 devine 9,90. La 97,5 mg cîntăriți deci corespund $\frac{97,5}{9,90} = 9,85$ cm³ unei soluții *n*/10 Cu_2Cl_2 și în același timp 9,85 ml soluție Fe^{3+} *n*/10 cantitatea minimă de soluție ferică necesară pentru oxidare.

Tabela 2

Proba nr.	Sol. Cu_2Cl_2 ml	Sol. Cu_2Cl_2 g	Sol. ZR ml	Sol. Fe^{3+} 0.1 n ml	H_2O ml	KMnOl 0.1 n ml	găsit %	Observații
1	1	0,0805	5	25	—	--	—	viraj neprecis.
2	1	0,0805	5	25	25	8,10	99,6	viraj ușor de observat
3	1	0,0805	5	25	25	8,12	99,7	
4	1	0,0805	5	25	40	8,10	99,6	
5	1	0,0805	5	25	40	8,12	99,7	
6	1	0,0805	5	25	100	8,12	9,97	
7	1	0,0805	5	25	150	8,10	99,6	

Tabela 3

Proba nr.	Sol. Cu_2Cl_2 ml	Sol. Cu_2Cl_2 g	Sol. Fe^{3+} 0.1 n ml	Sol ZR ml	H_2O ml	$KMnO_4$ 0.1 n ml	Găsit %	Obs.
1	1	0,0975	10	5	50	9,75	99,0	
2	1	0,0975	15	5	50	9,80	99,5	
3	1	0,0975	20	5	50	9,80	99,5	
4	1	0,0975	25	5	50	9,83	99,8	
5	1	0,0975	25	5	50	9,83	99,8	
6	1	0,0975	50	5	50	9,83	99,8	

După cum se observă din tabela 3, nu este necesar un exces de Fe^{3+} în reacția de oxidare a Cu^{+}.

Stabilirea timpului de reacție

Din încercările făcute s-a ajuns la concluzia că reacția de oxidare a Cu^{+} cu Fe^{3+} este instantanee. Rezultatele obținute prin retitrarea imediată a excesului de Fe^{2+} au fost identice cu cele obținute prin menținerea timpului de reacție la 20 și 60 de min.

Studiul influenței Cu^{2+}

Pentru a stabili influența Cu^{2+} asupra dozării Cu^{+} prin metoda expusă mai sus, s-au făcut amestecuri sintetice de

Tabela 4

Proba nr.	Sol. Cu_2Cl_2 ml	Sol. Cu_2Cl_2 g	Sol. ZR ml	Sol Fe^{3+} 0,1 n ml	H_2O ml	Timp de reactie, min	$KMnO_4$ 0,1 n ml	Cu_2Cl_2 găsit %
1	1	0,0975	5	10	50	imediat	9,83	99,8
2	1	0,0975	5	10	50	imediat	9,83	99,8
3	1	0,0975	5	10	50	20	9,83	99,8
4	1	0,0975	5	10	50	20	9,83	99,8
5	1	0,0975	5	10	60	60	9,83	99,8
6	1	0,0975	5	10	50	60	9,83	99,8

Cu^+ şi Cu^{2+} şi s-au făcut dozările respective în paralel cu dozările de Cu^+ separat. Rezultatele obţinute se găsesc în tabela 5.

Tabela

Proba nr.	Sol. Cu_2Cl_2 ml	Sol. Cu_2Cl_2 g	Sol. ZR ml	Sol. Fe^{3+} 0,1 n ml	Adaos de Cu^{2+} ml	Adaos de Cu^{2+} p	H_2O ml	$KMnO_4$ 0,1 n ml	Cu_2Cl_2 găsit %
1	1	0,0975	5	15	—	—	50	9,83	99,8
2	1	0,0975	5	15	10	0,064	50	9,83	99,8
3	1	0,0975	5	15	10	0,064	50	9,80	99,5
4	1	0,0975	5	15	20	0,128	50	9,80	99,5
5	1	0,0975	5	15	20	0,128	50	9,83	99,8

După cum se observă în tabela 5, Cu^{2+} nu influenţează dozarea Cu^+ prin metoda expusă. Valorile obţinute pentru Cu^+ sînt identice cu Cu^+ cele obţinute pentru un amestec de Cu^{2+} şi Cu^+.

Conform celor expuse s-a stabilit pentru analiza clorurii cuproase pure, următorul mod de lucru :

Reactiv necesar

1. Soluţia de $FeNH_4(SO_4)_2$

Preparare

50 g $Fe(SO_4)_2NH_4$
200 g H_2SO_4 se diluiază în 1 000 ml

2. *Soluţie Ziemermann-Reinhardt.*

12 g $MnSO_4$ se dizolvă în 100 ml H_2O
26 ml acid fosforic
26 ml H_2SO_4 concentrat
Se diluează la 200 ml.

3. Soluţie de $KMnO_4$, 0,1 n cu factor
4. Soluţie de Cu_2Cl_2

Preparare

5—10 g Cu_2Cl_2 pură se dizolvă în 30 ml NH_4Cl 5%. Se agită, se încălzeşte pe baie de apă şi se duce la semn în balon cotat de 100 ml cu soluţie de clorură de amoniu.

Modul de lucru

Pentru a evita oxidarea clorurii cuproase în soluţie trebuie ca dozările din balonul cotat să fie făcute imediat. Se introduc în casul de titrare 25 ml soluţie de Fe^{3+} 25 ml H_2O şi 5 ml soluţie Ziemermann. Se barbotează timp de 5 min. un curent de gaz metan, se adaugă cîteva picături de $KMnO_4$ 0,1 n pînă la apariţia unei colorauii roz. Se adaugă apoi proba de analizat şi se titrează cu KMnO. 0,1 n pînă la persistenţa colorauiei roz.

$$Calcul \quad \% \; Cu_2Cl_2 = \frac{N \times f \times 0{,}990}{g}$$

N este KMnO. 0,1 n folosit la titrare ml ;
f — factorul de corecţie a soluţiei de permanganat 0,1 n ;
g — cantitatea de substanţă luată în lucru.

0,990 = 0,00990 × 100 (99,0 fiind echivalentul pentru Cu_2Cl_2).

Clorura cuproasă pură analizată în felul acesta a avut un conţinut de 99,6%. Această clorură cuproasă, chimică, pură, preparată special pentru acest scop, cu îndepărtarea completă a ionului de Cu^{2+} prezen', prin tratarea si spălarea temeinică cu acid acetic glacial, a fost uscat cu precauţie pentru evitarea unei reoxidări posibile, într-un curent continuu de gaz metan, cu încălzire simultană cu raze infraroşii.

1. *Aplicarea metodei pentru catalizatorul din fabricaţia vinilacetilenei*

S-a încercat aplicarea metodei pentru dozarea Cu^+ în soluţia catalizatorului (în fabricaţia vinilacetilenei). S-a observat că metoda dă rezultate numai în cazul catalizatorului proaspăt care nu conţine substanţe organice nesaturate, rezultate din reacţie ca vinilacetilena şi divinilacetilena. În cazul catalizatorului utilizat se observă că reacţia de oxidare cu permanganat se petrece în timp, virajul este neprecis şi greu de stabilit. Reacţiile secundare de oxidare ale substanţelor organice se suprapun peste reacţia de oxidare a Fe^{2+}. Rezultatele obţinute sînt mai mari decît cele reale. Deci metoda poate fi aplicată numai în cazul clorurii cuproase pure sau în cel al soluţiei de catalizator proaspăt.

2. *Dozarea* Cu^+ *prin titrarea directă cu* Fe^{3+}

Deoarece dozarea indirectă cu soluţie de Fe^3 nu se poate aplica în cazul unui amestec de Cu^+ cu substanţe organice, s-a căutat o altă metodă prin care să se dozeze selectiv numai Cu^+. Nu s-au găsit indicaţii în literatură pentru dozarea Cu^+ prin

Tabela 6

Dozarea Cu^+ prin titrare directă cu soluţie Fe^{3+} 0,1 n cu acid sulfosalicilic ca indicator, în prezenţa de substanţe organice nesaturate

Proba nr.	Soluţie cataliz. (Cu_2Cl_2) ml	Cu_2Cl_2 cp introduşi g Cu_2Cl_2/ml	H_2O adăugat ml	Sol. Fe^{3+} 0,1 n folosiţi la titrare, ml	Cu_2Cl_2 găsit %	Observaţii
1	1	0,0985	50	9,93	99,8	Diferenţele cad deja în limitele de citire a biuretei
2	1	0,0985	50	9,93	99,8	
3	1	0,0985	50	9,90	99,5	
4	1	0,0985	50	9,90	99,5	
5	1	0,0985	50	9,93	99,8	
6	1	0,0985	50	9,93	99,8	
7	1	0,0985	50	9,90	99,5	

Tabela 7

Proba nr.	Soluţie cataliz. (Cu_2Cl_2) ml	Cu_2Cl_2 cp introduşi g Cu_2Cl_2 per ml	H_2O adăugat ml	Soluţie $KMnO_4$ 0 1 n consumaţi la titrare ml	Cu_2Cl_2 găsit %	Observaţii
1	1	0,0985	50	peste 20	peste 200	Virajul este neprecis şi greu de stabilit din cauza reacţiilor secundare de oxidare cu caracter lent a substanţelor organice nesaturate care se suprapun peste reacţia de oxidare a Fe^{2+}
2	1	0,0985	50	peste 20	peste 200	
3	1	0,0985	50	peste 20	peste 200	
4	1	0,0985	50	peste 20	peste 200	
5	1	0,0985	50	peste 20	peste 200	
6	1	0,0985	50	peste 20	peste 200	
7	1	0,0985	50	peste 20	peste 200	

titrare directă cu Fe^{3+}. S-a încercat titrarea directă după ce s-a stabilit — după cum am arătat — că reacția Cu^{+} cu Fe^{3+} este cantitativă și instantanee, și după ce s-au stabilit condițiile de diluție, timpul și cantitatea de reactiv.

Stabilirea indicatorului

Pentru a stabili sfîrșitul reacției s-a pus problema găsirii unui indicator potrivit care să indice prezența excesului de Fe^{3+} fin soluție după terminarea reacției de oxidare a Cu^{+}. Ferocianura de potasiu sau rodanura de potasiu nu sînt indicatori potriviți deoarece dau reacții de colorare și cu ionii Cu^{+} și Cu^{2+}. S-a stabilit că indicatorul potrivit ar putea fi acidul sulfosalicilic care formează un complex colorat în roșu cu Fe^{3+}. Reacția este sensibilă și selectivă pentru Fe^{3+}

Stabilirea pH-ului reacției

După cum am arătat mai sus, reacția de oxidare a Cu^{+} cu Fe^{3+} are loc în mediu puternic acid, conform indicațiilor din literatură. Deoarece complexul fierului cu acidul sulfuric este instabil în mediu puternic acid și coloratia complexului este sensibil vizibilă numai în domeniul de pH cuprins între 2,5 și 3, s-a pus problema stabilirii pH-ului optim în reacție în care oxidarea să aibă loc și coloratia complexului să fie vizibilă. S-a stabilit că lucrîndu-se cu soluție de Fe^{3+} în acid sulfuric cu pH-ul 1 (0,1 n) reacția de oxidare este rapidă și cantitativă și coloratia complexului intensă și perfect vizibilă.

Titrarea Cu^{+} cu soluție de Fe^{3+} pe cale potențiometrică

Verificarea indicatorului (acidul sulfosalicilic) folosit în titrarea directă a Cu^{+} cu Fe^{3+} s-a făcut pe cale potențiometrică. S-a procedat în felul următor: s-a montat o instalație de

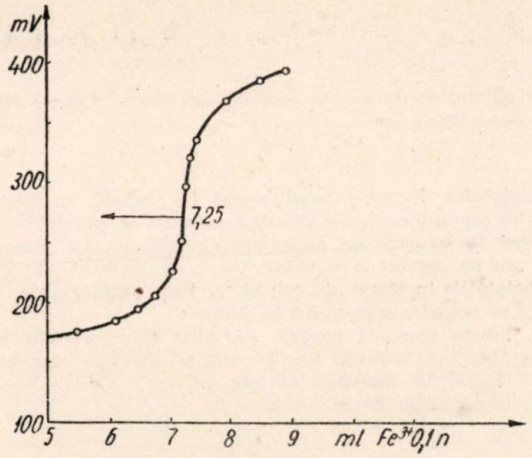


Fig. 1

titrare potențiometrică în atmosferă de gaz metan, folosindu-se electrozi de platin și calomel.

S-a făcut titrarea Cu^{+} cu o soluție de Fe^{3+} în acid sulfuric 0,1 n în prezența acidului sulfosalicilic ca indicator. Curba obținută este redată în fig. 1.

După cum se observă în fig. 1, curba obținută prin titrare cu soluție de Fe^{3+} este bine dezvoltată cu un salt de potențial net. Virajul indicatorului coincide cu virajul potențiometric.

Din cele expuse s-a stabilit pentru analiza Cu^{+} din soluția catalizatorului, următoarea metodă de dozare:

Metoda de dozare rapidă a Cu^{+} din soluția catalizatorului din fabricația vinilacetilenei

Principiul metodei. Prin acțiunea ionului de Fe^{3+} în mediu acid asupra Cu^{+} are loc o reacție de oxidoreducere. Fe^{3+} este redus la Fe^{2+}, iar Cu^{+} este oxidat la Cu^{2+}. Această reacție de oxidare a Cu^{+} este cantitativă și rapidă.

$$CuCl + FeCl_3 = CuCl_2 + FeCl_2$$

Executînd titrarea Cu^{+} cu Fe^{3+} în prezența unui indicator potrivit (acid sulfosalicilic) soluția va rămîne incoloră atît timp cît mai există Cu^{+} neoxidat în soluție. După ce tot Cu^{+} s-a transformat în Cu^{2+} prima picătură de Fe^{3+} în exces produce coloratia roșie datorită formării unui complex colorat al Fe^{3+} cu acidul sulfosalicilic. Deoarece clorura cuproasă este o substanță ușor oxidabilă, pentru a împiedica oxidarea cu oxigenul din aer sau din soluție, titrarea se va face în atmosferă de gaz inert.

Aparatura necesară

1 vas conic de titrare în atmosferă de gaz metan.
1 biuretă
1 vas spălător cu NaOH 20% pentru purificarea gazului metan.

1 pipetă de 1 ml.
1 pipetă de 2 ml.

Reactivi necesari

Soluție de Fe^{3+} 0,1 *n* cu factor

Prepararea

250 g alaun feriamoniacal
21,5 g acid sulfuric se completează cu apă la 5,000 ml.

Determinarea factorului soluției

10 ml din soluție de Fe^{3+} se introduc într-un vas conic de titrare cu dop rodat, se adaugă 5 ml HCl concentrat p.a. și 20 ml iodură de potasiu 10%. Se lasă să stea 10 minute și se titrează cu $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* cu factor în prezența amidonului ca indicator.

Factor soluție $Fe^{3+} = N \times f/10$ din care:
N = ml $Na_2S_2O_3$ folosiți la titrare
f = factorul soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n*

Soluție de acid sulfosalicilic indicator

5 g de acid sulfosalicilic se dizolvă în 95 ml apă distilată

Modul de lucru

25 ml apă distilată se introduc în vasul de titrare împreună cu 2 ml soluție de indicator. Se barbotează timp de 15 minute un curent de gaz metan (trecut în prealabil prin vasul spălător cu NaOH 20%) pentru îndepărtarea oxigenului din soluție. Se introduce apoi 1 ml soluție de catalizator și se titrează cu Fe^{3+}, menținînd tot timpul curentul de gaz metan care asigură atmosfera de gaz inert: în același timp se menține agitarea continuă a soluției. La începutul titrării se observă un precipitat abundent de clorură cuproasă care se solubilizează treptat în timpul titrării. Sfîrșitul reacției este indicat de apariția unei coloratii roșii datorită formării complexului Fe^{3+} cu acidul sulfosalicilic din soluție.

Observații

Deoarece precipitatul de clorură cuproasă are tendința de a se depune pe fundul vasului de titrare, este necesară asigurarea unei agitări puternice în tot timpul titrării, ceea ce se obține prin barbotarea gazului metan și din cînd în cînd prin agitarea manuală a vasului.

Calcul

Cu_2Cl_2 g/l $= N \times f \times 9{,}90$ provenit din: Cu_2Cl_2 g/cm^3 $= N \times f \times 0{,}0099 =$ Cu_2Cl_2 g/l $= N \times f \cdot 0{,}0099 \times 1000 = N \times f \times 9{,}90$

în care:

N este soluție de Fe^{3+} 0,1 *n* folosiți la titrare m^2.
f — factorul soluției de Fe^{3+}

Influența substanțelor organice nesaturate cu triplă legătură din soluția catalizatorului, asupra dozării Cu^{+} prin metoda titrării directe cu Fe^{3+}

Pentru a verifica influența substanțelor organice cu triplă legătură asupra dozării Cu^{+} prin titrare directă cu Fe^{3+} s-a procedat în felul următor: s-a trecut timp de cîteva minute un curent de acetilenă printr-o soluție apoasă care s-a titrat apoi cu Fe^{3+} în prezența acidului sulfosalicilic ca indicator. Soluția a devenit roșie de la prima picătură de Fe^{3+} ceea ce înseamnă că tripla legătură nu reacționează cu Fe^{3+}. S-a

repetat apoi aceeaşi experienţă, făcînd titrarea cu KMnO în mediu de H_2SO_4. S-a observat în acest caz că acetilena din soluţie consumă $KMnO_4$. Pentru a verifica comportarea substanţelor nesaturate din soluţia catalizatorului, s-a procedat în felul următor: S-a făcut o dozare de Cu^+ din soluţia catalizatorului prin metoda retitrării Fe^{2+} cu $KMnO_4$. După cum am arătat mai sus, prin această metodă se obţin rezultate mai mari decît cele teoretice, virajul este neprecis, se observă vizibil că au loc reacţii secundare de oxidarea substanţelor organice. Analizînd aceleaşi soluţii prin metoda titrării directe se obţin rezultate aproape de cele teoretice, virajul este precis, nu au loc reacţii secundare de oxidare.

Din cele expuse rezultă că singura metodă adecuată pentru dozarea Cu^+ în amestec cu Cu^{+2}, H^+ NH_4^+ şi substanţe organice nesaturate, este metoda titrării directe cu Fe^{3+}.

Concluzii

În prezenta lucrare se descrie o metodă rapidă, volumetrică pentru determinarea sărurilor cuproase în prezenţa cuprului bivalent şi a diverselor substanţe organice nesaturate cu caracter reducător.

Cel mai important domeniu de utilizare a acestei metode rapide este în prezent verificarea periodică (orară) a soluţiilor de catalizator de la prepararea vinilacetilenei la fabricarea cloroprenului. S-au descris cercetările sistematice, executate în acest domeniu şi metodele de analiză nou elaborate.

Ca soluţie finală se arată o metodă de titrare directă a Cu^+ cu o soluţie de sare ferică de normalitate etalonată şi acid sulfosalicilic ca indicator de culoare, care se poate executa în prezenţă de Cu^{2+} şi de substanţe organice nesaturate.

Acest principiu de titrare nu se găseşte menţionat în literatură chimică mondială, metoda fiind absolut nouă. Noi l-am numit „ferimetrie" şi sîntem în curs de a extinde metoda la diverse alte domenii. Despre aceasta vom referi în curînd prin alte comunicări.

Bibliografie

1. *Podeiainova B. H.*, Determinarea Cu, Cu_2O şi CuO în amestec. Jurnalanaliticescai chimie Tom VII, 1952
2. *Tananaev N. A.*, Jurnal analiticescai chimie 2, 247—253 1947
3. *Hard L.*, *Klark D.*, Ind Eng. Chem Anal. Ed. 8, 380, 1936
4. *** Analar-s Standards
5. *** Chemische technische Untersuchungsmethoden 1933, Jean d'Ans
6. .***Treadwell Analise quantitative
7. *Campedon Cury* J., pharm. Chimie, 30, 2401 S.M.
8. *Pascal*, Traités de Chimie Minérale, vol. VIII, pag. 351
9. *Ripan R.*, Analiza calitativă
10. *Kolthoff*, Volumetric Analis, 1948, pag. 329
11. *** Ber. 1119, 1934
12. *Carron*, Analise quantitative, 1947
13. *Fleischer*, Z., anal. Chemie. 1870, pag. 255
14. *Stepanjan S*, C. 1937, II, pag. 3632
15. *Tichal'ykjan O*, C. 1937, I, pag. 4301.

CRONICĂ

Al doilea congres mondial al metalurgiei va avea loc între 2—8 noembrie 1957, la Chicago, în paralel cu cel de al doilea congres mondial al încercărilor nedestructive asupra metalelor.

În cadrul congresului mondial al metalurgiei, referatele se vor prezenta în următoarele secţiuni:

— fabricarea şi afinarea oţelului;
— fabricarea şi afinarea metalelor neferoase;
— fabricarea pieselor de metale feroase (uzinaj, finisaj);
— tratamente termice;
— sudarea;
— control şi încercări;
— probleme de organizare în industria metalurgică;
— învăţămînt şi cercetare;
— energia atomică şi metalurgia.

*

La Frankfurt are loc între 1 şi 5 septembrie a.c. tîrgul internaţional de toamnă.

*

Al IV-lea Congres Internaţional de Fitofarmacie are loc la Hamburg între 8 şi 15 septembrie 1957.

*

La Heidelberg are loc, între 10 şi 15 septembrie al VI-lea Congres mondial pentru îngrăşămintele chimice.

*

Tîrgul de mostre al industriei germane are loc la Berlin între 14 şi 24 septembrie a.c.

Tîrgul internaţional de toamnă are loc la Lepzig între 1 şi 8 septembrie a.c.

*

Societatea Faraday organizează la Oxford, în zilele de 17—19 septembrie a.c. o discuţie generală cu privire la interacţiuni în soluţiile de electroliţi, pentru a face cunoscute cele mai noi lucrări cu privire la teoria electrolitică şi în special proprietăţile în starea de echilibru. Programul cuprinde trei secţii principale, unde vor fi analizate:

— Teoria generală asupra soluţiilor de electroliţi foarte concentraţi (extinderea teoriei privind atracţia interionică).
— Intereacţia specifică ion-ion.
— Interreacţia ion-solvent.

*

Între 22 şi 25 septembrie a.c. are loc la Roma sub auspiciile Uniunii Internaţionale a Industriei de gaz, al 7-lea congres internaţional.

*

La Viena are loc la sfîrşitul lunii septembrie o conferinţă a organizaţiei interţnaţionale de Standardizare, cu tema: conducte şi fitinguri confecţionate din mase plastice pentru transportul lichidelor.

*

Societatea germană de fizică anunţă pentru sfîrşitul lunii septembrie a.c., sesiunea de toamnă de comunicări, care au loc la Heidelberg.

PREPARAREA ORTOFORMIATULUI DE ETIL

N. BĂRBULESCU și *W. ADLEF*

Esterul ortoformic are foarte multe aplicații, fiind foarte important în sinteza unor aldehide după metoda Grignard:

$$R - Mg - Br + CH(OC_2H_5)_3 \rightarrow R - CH(OC_2H_5)_2 + Mg\,Br(OC_2H_5)$$

$$R - CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[H_2O]{H^+} R{-}HO + C_2H_5OH$$

Prepararea sa este adeseori semnalată în literatură. Se obține prin tratarea cloroformului cu etilat de sodiu, așa cum a fost obținut prima dată de Williamson și Kay [1]:

$$CHCl_3 + 3\,C_2H_5ONa = CH(OC_2H_5)_3 + 3\,NaCl$$

Ladenburg [2] obține această substanță cu un randament de 14%. Stopff [3] utilizînd adăugarea sodiului metalic în amestecul de cloroform și alcool absolut, obține un randament de 43%. Arnold [4] utilizează etilatul de sodiu pulverizat pe care-l adaugă într-o soluție eterică de cloroform.

Această metodă este însă utilizabilă numai pentru cantități mici fiind inpracticabilă pentru cantități mai mari. Kaufman arată că se poate obține cu un randament de 27—31% esterul cu temperatura de fierbere 140...146°C.

Alcoolul recuperat după fracționare conține încă ester așa că utilizat fiind ulterior conduce la un randament de 45% ester. Wood și Comley [6] studiind reacția de preparare a aldehidelor după metoda Grignard perfecționează metoda deobținere a esterului ortoformic în modul următor:

„La 1 000 cm³ alcool absolut situat într-un balon înzestrat cu un refrigerent ascendent, agitator mecanic și un tub pentru adăugarea sodiului se introduc în 6 porțiuni 300 g sodiu, 522 g $CHCl_3$ (360 cm³ adică 10% în exces). Sodiul trebuie să fie complet dizolvat înainte de a adiționa $CHCl_3$. Înainte de fiecare adăugare a sodiului și cloroformului trebuie să se răcească ușor și să se separe clorura de sodiu formată. Aceste precauțiuni evită formarea unei paste, evitînd în special reacția secundară de reducere a $CHCl_3$ în CH_4. Prin fracționare se culege fracțiunea cu temperatura de fierbere 143... 150°C.

Randament calculat asupra Na — 54,5%.

Noi am repetat exact această sinteză utilizînd filtrarea clorurii de sodiu, însă nu am obținut ester ortoformic pur decît 35-40% (temperatura de fierbere în interval de un grad).

Datorită acestui fapt ne-am gîndit să evităm pe cît este posibil contactul alcoolului absolut cu atmosfera, care poate conduce la o eventuală hidratare a alcoolului. Apa reacționează mai repede cu sodiul metalic și va conduce la formiat de sodiu, lucru care s-a și constatat experimental.

Instalația construită pentru prepararea esterului ortoformic înlătură contactul cu atmosfera umedă și în plus evită acțiunea sodiului asupra esterului ortoformic deja format. Principial, instalația este formată din două vase de readție în care se prepară pe rînd etilatul de sodiu în soluție de alcool absolut, se adaugă cloroform și rezultă clorura de sodiu și esterul ortoformic.

Amestecul este trecut printr-o pîlnie cu placă filtrantă într-un balon cu coloană de distilare. Prin distilare, esterul rămîne în balon iar alcoolul etilic absolut reintră în circuit.

În acest mod am obținut un randament de 61% ester pur cu temperatura de fierbere 143...144°C.

Partea experimentală

Descrierea instalației

Reacția de obținere a eterului ortoformic se efectuează în două baloane de sulfonare I și I' prevăzute cu refrigerentele *1* și *1'* (cu tub de clorură de calciu recurbat ca în fig. 1), pîlniile de picurare *2* și *2'*, cu agitatoarele mecanice *3* și *3'* și cu cîte un tub de sticlă cu diametrul de 1 cm, *4* și *4'*, prevăzute cu cîte un dop de cauciuc pentru adăugarea sodiului metalic.

Agitatoarele mecanice *3*, *3'* sînt legate printr-o ramificație de sticlă (fiind prevăzute fiecare cu cîte un robinet *5*, *5'*) de refrigerentul *6* care este conectat la pîlnia de filtrare *7* (cu placă poroasă G_3). Pîlnia este o pîlnie obișnuită căreia i se atașează o garnitură de cauciuc *8* și un apărător de refrigerent *9*. Cu ajutorul a două brățări de metal *10* și *10'*, piesa *9* este fixată ermetic de pîlnia *7* prin intermediul a două resoarte *11* și *11'*.

În dopul central al baloanelor de sulfonare pătrund încă două țevi *12* și *12'* care sînt legate cu ajutorul unui robinet cu trei căi *13*, de piesa *14*, care are rolul de a conecta la vacuum (robinetul *15*) și de a fixa refrigerentul *16*.

Refrigerentul *16* este fixat la tubul lateral al coloanei *17* (coloană cu umplutură 30 cm cu ∅ = 25 mm). Coloana de fracționare *17* este fixată prin șlif în piesa 18, în care este de asemenea fixată printr-un dop de cauciuc, pîlnia *7*.

La partea inferioară, piesa *18* are un șlif în care se poate monta balonul *19*. Instalația mai este prevăzută cu o sursă de încălzire *20*.

Pentru a realiza trecerea amestecului de reacție format din faza lichidă și faza solidă, spre pîlnia de filtrare, am folosit agitatorul *3*, format dintr-o țeavă de sticlă cu ∅ = 1 cm., cu două palete la capătul inferior; la capătul superior agitatorul este legat printr-un tub de cauciuc de transmisiile *3* și *3'* a căror construcție este următoarea (fig. 2).

Brațul de fixare *A* este montat în lagărul de bronz *B* în care se rotește axul găurit *C*. Capătul superior al axului *C* este introdus în lagărul *D*, care comunică cu țeava de colec-

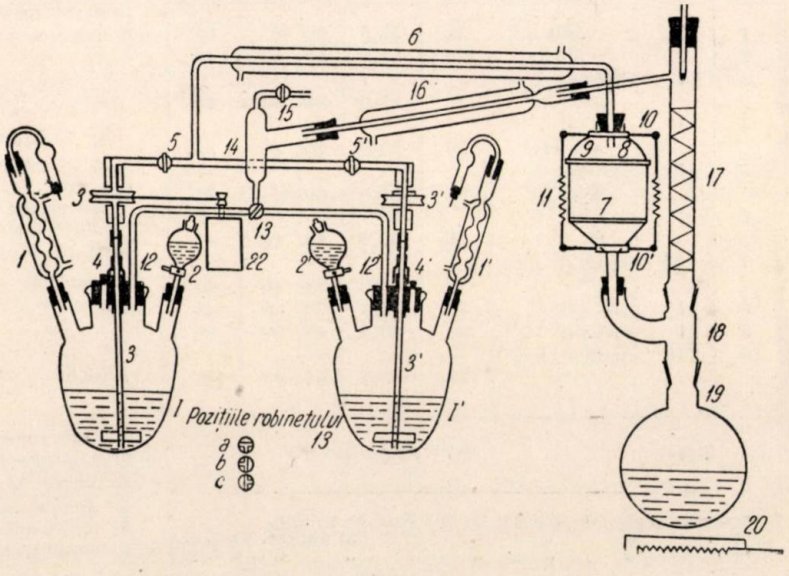


Fig. 1

tare *E*. Pe axul *C* este fixată şaiba din aluminiu *F* (fixată prin şurubul *G*). Pentru ca braţul de fixare *A* şi ţeava *F* să fie paralele se fixează braţul *H* (care are două găuri în care intră ţeava *E* şi braţul *A* şi două şuruburi de fixare *I* şi I_2).

Orice alt sistem de evacuare a balonului de sulfonare nu dă rezultate, deoarece ţevile se înfundă cu precipitat. Fiind

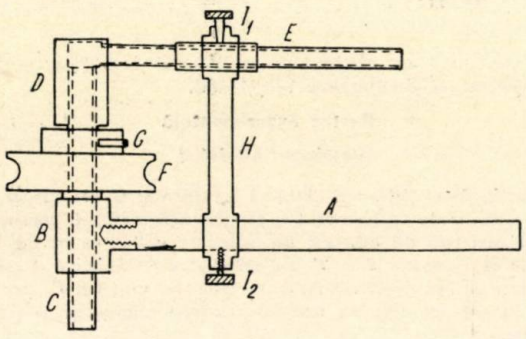


Fig. 2

continuu agitat, precipitatul nu are timp să se depună. Agitarea este transmisă de la motorul electric *22*.

Modul de lucru

În balonul *I* se introduce alcool absolut, se adaugă prin tubul *4* sodiu metalic care se dizolvă complet. Temperatura se ridică până la 78°C. reacţia fiind foarte exotermă.

Se adaugă cloroformul în picături prin pîlnia *2* cînd se produce tot timpul o reacţie violentă.

În timpul adăugării cloroformului se începe adăugarea de sodiu metalic în vasul *I'*.

Se aduce robinetul *13* în poziţia *a* şi se videază prin *15* (robinetul *5* este închis şi *15* deschis). Conţinutul balonului *I* este trecut prin agitatorul *3*, refrigerentul *6* (pentru a se răci) în pîlnia *7* unde rămîne clorura de sodiu, iar soluţia alcoolică a esterului ortoformic trece în balonul de distilare *19* în care se află puţin porţelan poros. În balonul *I* se introduc 200 cm^3 alcool etilic absolut spre a se clăti instalaţia şi spre a se spăla precipitatul din pîlnie.

Tabela 1

Exp.No.	Vasul sulfonare	EtOH	Sodiu g	$CHCl_3$	Timpul adăugării Na	Timpul adăugării $CHCl_3$	Timpul defracţionare
1	I	500cm.³	30	52,5	60	45′	50′
2	I′	500cm.³	30	55,0	35	40	40
3	I	distilat 1 + 200 cm^3	30	55,0	35	60	45
4	I′	distilat 2 + 200 cm^3	30	55,0	40	35	55
5	I	distilat 3 200 cm^3	29	55,0	60	45′	30
6	I′	distilat 4 + *)	28	53,0	45	45	40
7	I	distilat 5 + (**)	30	50,0	45	40	60
8	I′	distilat 6	30	52,0	70	65	45
9	I	distilat 7	30	52,5	45	50	50
10	I′	distilat 9 + (***)	20	33,5	65	45	—
	Total		287	513,5 g			

(*) alcool rezultat din distilarea uscată a NaCl de pe filtru
(**) „ „ „ „ „ din exp. Nr. 1, 2, 3
(***) „ „ „ „ „ 4, 5, 6, 7, 8, 9

Se încălzeşte balonul *19* pe o baie electrică şi se fracţionează pînă la 80°C alcoolul etilic care reintră în vasul *I* (robinetul *13* se aduce în poziţia *b*). Fracţionarea durează 40...60 minute, timp în care se termină reacţia în balonul *I'*. Se transvazează în acelaşi mod conţinutul din I' în balonul *19* (robinetul *13* în poziţia *a*), apoi se fracţionează în acelaşi mod (robinetul *13* în poziţia *c*).

Astfel nu există timpi morţi în lucru, distilarea fracţionată efectuîndu-se aproape continuu (cu pauze aproximativ de 5—10 minute în timpul transvazării).

În tabela 1 se redau *datele referitoare la* 10 experienţe, cîte 5 în fiecare vas.

Prin fracţionarea filtratului din experienţa 10, precum şi a esterului din celelalte experienţe cu o coloană de 60 cm cu umplutură, se separă puţin cloroform nereacţionat, apoi distilă alcoolul etilic care miroase încă puternic a ester ortoformic. În balonul de distilare rămîne esterul care se distilă la coloană cînd trece complet între 143...144°C. Reziduul nu cîntăreşte nici 15 g. Obţinut 375 g, adică 61 % faţă de sodiu.

Faptul că se recuperează final şi puţin cloroform înseamnă că reacţia decurge şi după schema :

$$CHCl_3 + 3\,NaOC_2H_5 = CH(OC_2H_5)_3 + 3\,NaCl$$

$$NaOC_2H_5 + \underset{\text{urme}}{H_2O} = C_2H_5 - OH + NaOH$$

$$CH(OC_2H_5)_3 + 2NaOH = O = C(H)(OC_2H_5) + 2\,C_2H_5ONa + H_2O$$

$$O = C(H)(OC_2H_5) + NaOH = O = C(H)(ONa) + C_2H_5ONa$$

Acest lucru este confirmat şi de faptul că în precipitatul de ClNa am constatat prezenţa formiatului de sodiu în cantitate destul de mare (~ 30 %).

Schema de principiu a acestei metode de preparare este uşor adaptabilă şi pentru cantităţi mai mari, putînd deveni industrială dacă esterul va interesa în una din preparările substanţelor derivate de la el (în special acetalii aldehidelor şi aldehidele ca atare). Singurul incovenient care rămîne este probabil preţul de cost destul de ridicat deoarece utilizează ca reactiv sodiu metalic şi alcool absolut.

Concluzii

În această lucrare s-a perfecţionat metoda de obţinere a esterului ortoformic, construindu-se o instalaţie pentru mers continuu, reuşind să se mărească randamentul la 61 %.

Instalaţia permite sintetizarea unei cantităţi însemnate de produs într-o perioadă de timp redusă la jumătate faţă de celelalte metode.

Lucrarea s-a executat la Facultatea de Chimie U.S.C.P., Laboratorul de Chimie Organică

Bibliografie

1. *Williamson* şi *Kay*, Roy. Soc. Proc. 1854, *7*, 135
2. *Ladenburg*, Annalen, 1869, *152*, 163
3. *Stopff*, Z. 1871, 186
4. *Arnold*, Annalen, 1887, *240*, 192
5. *Kaufmann*, Org. Sinthesys vol. I. 554
6. *Wood* şi *Comley*, J. Soc. Chim. Ind. 429—431 T 1923 T 42

NORME INTERNE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

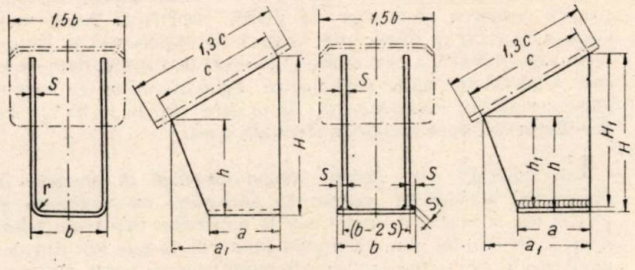
SUPORŢI DE FUND, DIN OŢEL

Materialul documentar de bază a constat din :
— norma sovietică NMP 270—49
— norma germană DIN 7142
— standardul maghiar MNOSZ 10419—52

S-a mai ţinut seama de diverse prevederi cuprinse în tratate precum şi de necesităţi practice.

Norma prevede un singur tip de suport de fund, pe trei trepte de mărime, în două execuţii :
— prin îndoire dintr-o bucată ;
— prin sudare din trei bucăţi
şi cuprinde şi desenele de execuţie respective.

Execuţia I *Execuţia II*



Material : OL 38, STAS 500—49.

Exemplu de notare (prescurtat)

Un suport de fund din tablă de oţel, execuţia I, pentru sarcina 3 tone, se notează :

Suport de fund din oţel — I 3, N. I.. 808—56

M. I. Ch. — NI — 808—56

Aparatura chimică — Suporţi de fund din oţel pentru recipienţi şi aparate

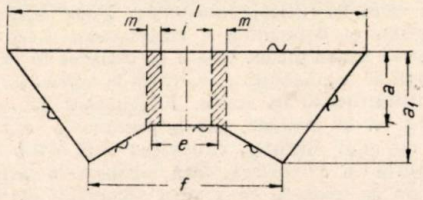
1. Generalităţi

1.1 Norma de faţă stabileşte tipurile şi dimensiunile constructive ale suporţilor de fund din tablă de oţel, pentru recipienţi şi aparate utilizate în industria chimică.

1.2. Suporţii de fund din tablă se confecţionează în două execuţii :
— execuţia I, prin îndoire dintr-o singură bucată ;
— execuţia II, prin sudare din trei bucăţi fiecare execuţie cu sau fără placă de întărire.

2. Forme şi dimensiuni

Desfăşurata tabelei



Încărcarea maximă pe un suport în tone	Dimensiuni constructive, în mm.										Dimensiunile tabelei desfăşurate în mm.					Greutate în kg.	Diametrul recipientului D în mm.
	a	a_1	b	h	h_1	r	S	S_1	H	H_1	c	e	f	i	m	l	
1,5	120	174	120	105	95	10	10	7				112	297	80	24			500-1000
3	160	235	160	145	131	15	14	10				150	403	102	35			800-1300
5	200	296	200	185	167	15	18	12				187	513	134	38			1000-3000

Observaţie : Dimensionările H, H_1, c şi e sunt în funcţie de forma fundului recipientului sau aparatului şi de aşezarea relativă a suporţilor sub fund şi se vor determina pentru fiecare caz în parte.

3. Condiţii tehnice

3.1 Material :
tablă din OL 38, STAS 500—49

3.2. Execuţie :

Conturul tablei din care se execută suportul de fund, trebuie să fie finisat, drept şi cu muchiile teşite, pentru a nu fi tăioase la controlul făcut prin palpare.

Suporţii trebuie prevăzuţi cu placă de întărire, atunci cînd grosimea peretelui recipientului sau aparatului la care se aplică este mai mică de 0,008 D, D fiind diametrul recipientului sau aparatului, în mm.

Grosimea plăcii de întărire se va alege egală cu grosimea peretelui recipientului sau aparatului.

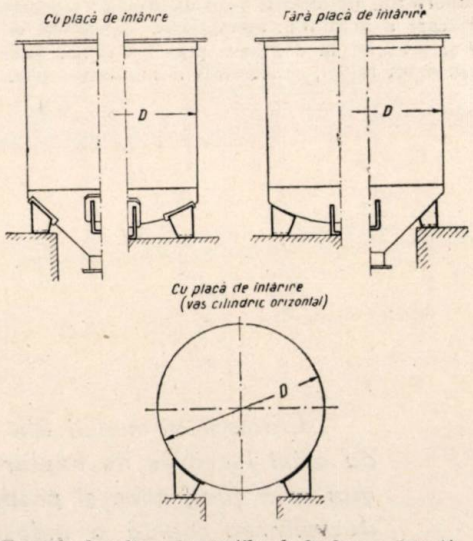
Asamblarea suporţilor laterali, cu sau fără placă de întărie, de peretele recipientului sau aparatului, se execută cu sudură continuă, de jur împrejur.

Sudura executată va fi de calitate, astfel ca să satisfacă condiţiile de rezistenţă pe care le impune această asamblare.

Suporţii de fund se execută fără găuri pentru şuruburile de ancorare a aparatelor pe scheletele metalice, planşee, fundaţii etc. În cazul în care aceste găuri sînt necesare, ele se vor preciza în planul ansamblului de montaj al instalaţiei şi se vor da în suporţi la montaj.

4. Marcare

Pe una din părţile verticale exterioare ale suportului de fund se va poansona, descifrabil. :
— Numele uzinei executante ;



Exemplu de aplicare a suporţilor de fund pe recipienţi sau aparate

— Sarcina admisibilă, în tone ;
— Numărul normei interne M.I.Ch-NI-808-56

REALIZĂRI LA UZINELE „PETRE PONI"

În primul semestru al anului, colectivul uzinelor „Petre Poni" din Valea Călugărească a depăşit planul cu 28,7 %, punînd la dispoziţia agriculturii o cantitate de 6 536 t superfosfaţi peste plan. De asemenea, au fost produse peste plan aproape 200 t acid sulfuric precum şi importante cantităţi de fosfat trisodic, hexametafosfat şi rongalită.

La secţia de îngrăşăminte, preocuparea principală o constituie montarea noului instalaţii de superfosfat. Construcţia a fost complet terminată şi cea mai mare parte dintre utilaje au fost montate. Instalaţia construită după tehnica modernă şi complet mecanizată, cuprinde un reactor Standard-Moritz de dimensiuni impresionante, realizat la uzinele „23 August", precum şi celelalte utilaje obişnuite. Noua secţie asigură condiţii optime de depozitare a materialelor şi reduce la minimum efortul muncitorlor. Odată cu intrarea în funcţiune a noii instalaţii de îngrăşăminte, va intra în fabricaţie şi un nou produs — fluosilicatul de sodiu. În legătură cu aceasta, se menţionează că în prezent, gazele produse la dezagregarea fosfatului cu acid sulfuric, conţinînd acid silicofluorhidric sînt răspîndite în atmosferă, fără recuperarea acidului. În modul acesta se iroseşte un produs valoros şi se viciază în acelaşi timp atmosfera cu vapori nocivi. Pe baza documentaţiei sovietice a fost elaborat procesul tehnologic de recuperare a acidului silicofluorhidric şi trecerea lui în fluosilicatul de sodiu, obţinîndu-se astfel un reactiv scump şi un produs foarte necesar la fabricarea cimenturilor anticide procurate pînă acum din import.

La instalaţia de îngrăşăminte existentă în prezent a fost modificat sistemul de agitare de la vasul de reacţie, în sensul înlocuirii agitatoarelor sistem ancoră, prin agitatoare în elice. De asemenea s-a mărit turaţia agitatoarelor. Această măsură a dus la îmbunătăţirea calităţii îngrăşămintelor prin mărirea conţinutului de P_2O_5, de la 14 % la 16 %.

În secţia de acid sulfuric trebuie relevate o serie de îmbunătăţiri constructive aduse instalaţiilor. Printre cele mai importante modificări vom menţiona : separarea liniilor de fabricare a acidului; ameliorarea sistemului de răcire a axelor şi braţelor la cuptoare prin instalarea unor ventilatoare cu debit mare; construirea şi montarea sobelor de iniţiere ; înlocuirea masei catalitice. Toate aceste transformări, realizate cu mijloacele proprii ale întreprinderii, vor duce la mărirea producţiei de acid sulfuric cu peste 25 %.

Una dintre cele mai importante realizări o constituie construirea şi punerea în funcţiune a unui cuptor vertical pentru prăjirea cenuşelor de pirită cupriferă. Acest nou cuptor, realizat în urma unui schimb de experienţă în Republica Cehoslovacă, a fost complet montat la 1 iunie, dată de la care a intrat în proba tehnologică. Prin introducerea noului cuptor vertical, randamentul de prăjire creşte la 85 %, iar producţia de cupru creşte cu circa 200 t/an.

Un colectiv din cadrul uzinei lucrează în prezent la înlocuirea actualului sistem de transport cu vagonete al piritei, de la staţia de măcinare la cuptoare, printr-un transportor cu bandă, care va prelua pirita de la site sau din depozit şi o va aduce la cuptoare. În modul acesta vor fi eliberate importante forţe de muncă, iar efortul muncitorilor va fi foarte mult uşurat.

Secţia de acid sulfuric de la ICECHIM, în colaborare cu uzina, a montat aici o staţie pilot pentru arderea piritelor în pat fluidizat. Probele tehnologice efectuate în această instalaţie au arătat că noul sistem de lucru este mai simplu şi face posibilă valorificarea piritelor sărace în sulf. Rezultatele satisfăcătoare obţinute arată necesitatea introducerii cît mai rapide a fluidizării pe scară industrială.

În cadrul uzinei a luat fiinţă în cursul acestui trimestru, o nouă secţie pentru producerea SO_2 lichid. În curînd această secţie va începe să lucreze cu întreaga capacitate de producţie.

Dintre celelalte realizări ale colectivului uzinei „Petre Poni" se cuvine să mai fie menţionată punerea la punct a unei instalaţii de proporţii reduse în care se vor produce săruri de topire pentru fabricarea brînzeturilor. Din punct de vedere chimic, aceste săruri reprezintă un amestec de fosfaţi ; ele se comportă excelent în fabricaţie şi sînt foarte apreciate de către întreprinderile care le utilizează. Faţă de cererile mereu crescînde ale industriei alimentare, se lucrează în prezent la amenajarea unei noi secţii, cu capacitate sporită, pentru producerea acestor săruri.

* * *

Oameni ai muncii din industria petroliferă şi chimică! Dezvoltaţi cu avînt lucrările de explorare şi măriţi rezervele de ţiţei! Daţi patriei mai mult ţiţei, gaze şi produse petrolifere! Munciţi cu însufleţire pentru dezvoltarea rapidă a industriei chimice! Sporiţi şi ieftiniţi producţia uzinelor chimice! Îmbunătăţiţi calitatea şi lărgiţi sortimentul produselor!

(Din Chemările C. C. al P.M.R. cu prilejul zilei de 23 August 1957)

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

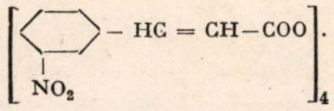
Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Analitică

UN NOU REACTIV PENTRU TORIU

Acidul *m*-nitro-cinamilic dă un precipitat bine definit cu săruri de toriu, care poate fi folosit ca atare la determinarea cantitativă a toriului spre deosebire de ceilalți reactivi, la care precipitatul obținut trebuie să fie transformat în prealabil în ThO_2. Cu ajutorul acestui reactiv se poate separa toriul de la pămînturile rare trivalente.

La executarea analizei, toriul se precipită la $pH = 2 - 4$ cu acid *m*-nitro-cinamilic, obținîndu-se un precipitat granular avînd compoziția



Prezența titanului, zirconiului și a ceriului deranjează analiza, deoarece și aceștia dau precipitate cu acid *m*-nitro-cinamilic.

09—3—033

DETERMINAREA APEI IN AMONIAC LICHID

Urme de apă în amoniac lichid pot fi determinate prin adăugare de etilenglicol anhidru și eliminarea amoniacului prin vid. Apa reținută de etilenglicol poate fi determinată apoi prin titrare după metoda K. Fischer.

09—3—034

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A FOSFORULUI IN MATERIAL ORGANIC

Proba de analizat se încălzește timp de 2 ore cu 2 ml acid sulfuric concentrat, o sare de fier corespunzătoare cantității de circa 2 mg fier și 0,2 ml acid percloric se adaugă în aproximativ 70 ml apă, se neutralizează față de purpur de bromcresol cu soluție de amoniac 4 *n*, la 75°C, se răcește și se filtrează. Precipitatul se dizolvă în 15 ml acid sulfuric și se adaugă 1 ml soluție de molibdat de amoniu 2% și 1 ml soluție apoasă de sulfat de hidrazină 0,5%. Apoi soluția se completează cu apă pînă la 25 ml, se încălzește pe baie de apă timp de 20 minute, se răcește și se măsoară extincția albastrului de molibden la 700 sau la 840 mμ.

09—3—035

DETERMINAREA VOLUMETRICĂ RAPIDA A ACIDULUI AZOTIC SAU A AZOTAȚILOR

O determinare a acidului azotic, sau a azotaților, care durează numai 12—15 minute, poate dfi executată prin reducere cu ioni feroși și tratarea ionilor ferici formați cu o soluție de clorură de staniu. Reducerea are loc într-o soluție de acid clorhidric 8,5 *n* la temperatura fierberii, într-un curent de bioxid de carbon, timp de 5 minute. Titrarea ionilor ferici se execută la > 80°C cu soluție de $SnCl_2$ 0,1 *n*. Terminarea reacției este indicată prin dispariția coloratiei galbene a ionilor ferici. Această metodă poate fi folosită în prezența unor cantități mai mari de metale alcaline și a ionilor de sulfat. Ea poate servi la determinarea acidului azotic în amestecuri sulfonitrici și la determinarea azotatului de amoniu în sulfat de amoniu.

09—3—036

DETERMINAREA CIANAMIDEI DE PLUMB IN LACURI

Determinarea cianamidei de plumb, folosită drept pigment în lacuri, poate fi executată cu ajutorul unei metode Kjeldahl modificate. Proba de analizat se digerează cu un amestec de acid fosforic și acid sulfuric ; după acest tratament urmează dezagregarea după Kjeldahl. Limita exactității metodei este de ± 0,2%.

09—3—037

DETERMINAREA DIRECTĂ A UMIDITAȚII IN HIDROXIDUL DE SODIU

Proba de analizat se încălzește într-un cilindru de nichel închis, timp de 30 minute, la circa 350°C și vaporii de apă care se formează sînt colectați într-un tub U cîntărit, umplut cu perclorat de magneziu. Analiza se execută într-un curent de azot uscat. Exactitatea metodei este de ± 0,012% la probe care conțin 0,02 — 1% apă. Analiza durează aproximativ 45 minute

09—3—038

DETERMINAREA FLUORULUI IN SUBSTANȚE ORGANICE

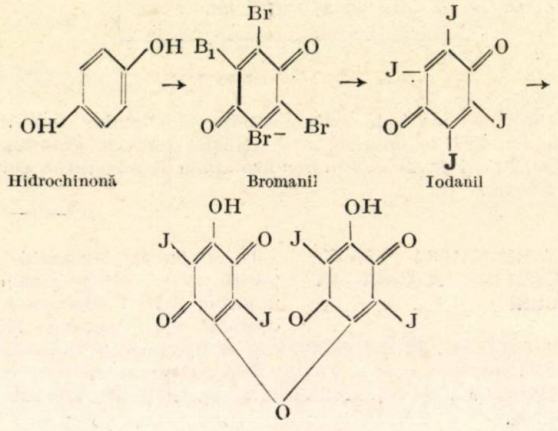
Fluorul poate fi determinat în substanțe organice care conțin clor, sulf și azot, prin dezagregarea compusului organic cu ajutorul potasiului metalic și titrarea fluorurii cu o soluție de clorură de zirconiu. Analiza se execută în modul următor : 20—25 mg din proba de analizat se încălzesc într-un tub de nichel cu o cantitate dublă sau triplă de potasiu metalic, la 900...950°C. După răcire, se adaugă la substanță, cu precauție, picătură cu picătură apă, se filtrează printr-un filtru de sticlă și se spală. Filtratul se diluează la 140—150 ml, se adaugă 2 picături de soluție de alizarinsulfonat de sodiu 0,5% și se neutralizează cu acid clorhidric 10% pînă la coloratie slab roză. Soluția se încălzește pe baie de apă timp de 1—1½ ore, se răcește, se completează pînă la 150 ml și se adaugă 4 picături soluție de alizarinsulfonat de sodiu 0,5%. Apoi se adaugă 1—2 picături soluție de acid clorhidric 10% pînă la coloratie galben-deschis și se titrează cu o soluție de clorură de zirconiu pînă la virarea coloratiei galbene în galben-maro și apoi pînă la o coloratie roză, stabilă timp de cel puțin 5 minute.

09—3—039

DETERMINAREA CANTITĂȚILOR MICI DE CALCIU

Cantități mici de calciu pot fi determinate colorimetric cu ajutorul sării de sodiu a semieterului acidului iodanilic. Soluția neutră care conține 0,4—2 mg ioni de calciu se introduce într-un balon cotat de 50 ml, se completează cu apă distilată la 30 ml și i se adaugă 10 ml soluție de sare de sodiu a semieterului acidului iodanilic 0,3%. Balonul se închide și se lasă în repaos timp de 4 ore fiind agitat de cîteva ori în fiecare jumătate de oră. După acest timp se completează pînă la semn și se filtrează într-un vas uscat. Filtratul limpede se colorimetrează la 530 mμ cu un fotometru Pulfrich. Drept comparație se întrebuințează apă distilată. Conținutul în calciu se calculează cu ajutorul curbei de etalonare.

Semieterul acidului iodanilic necesar acestei determinări se obţine din hidrochinonă, prin următoarele faze : hidrochinona se oxidează cu brom în soluţie de acid acetic glacial. Rezultă bromanil, care se încălzeşte la fierbere, în soluţie alcoolică cu iodură de potasiu, timp de 2 ore. Se formează ca produs principal iodanil pe lîngă di-iod-dibrom chinonă. Iodanilul se încălzeşte într-o suspensie alcool-apoasă cu hidroxid de sodiu. Se separă sub formă de precipitat sarea di-iodică a semieterului acidului iodanilic, care conţine 5 molecule apă de cristalizare. Reacţiile au loc conform schemei :



09—3—040

TERMOGRAVIMETRIE DERIVATIVĂ Dacă pe un braţ al unei termobalanţe se montează un magnet permanent, care este introdus într-o bobină fixă, atunci tensiunea curentului de inducţie este proporţională cu viteza schimbării de greutate a probei de analizat. Astfel curba înregistrată de galvanometrul introdus în circuit va reprezenta derivatul curbei termogravimetrice. Acest principiu a fost aplicat în cazul unei balanţe periodice automate, care apoi a fost folosită atît la determinarea curbei termogravimetrice, cît şi la stabilirea curbei termogravimetrice derivativă.

Au fost examinate cu ajutorul dispozitivului de mai sus o serie de produse industriale, materii prime, produse agricole şi precipitate analitice şi s-a constatat că curba obţinută este foarte caracteristică pentru procesele de descompunere termică ale substanţelor examinate. 09—3—041

IDENTIFICAREA CARBONULUI La metoda cunoscută de identificare a azotului după Lassaigne este necesară prezenţa carbonului pentru formarea ionului de cian din azot. În condiţii inverse, prin adăugarea azotului, sub formă de o sare de amoniu, la un compus de carbon, se formează ionul de cian, care poate servi acum la identificarea carbonului. Reacţia se execută în modul următor : se încălzeşte într-o eprubetă 2—5 mg sodiu metalic liber de solvent, sulfat de amoniu uscat şi cîteva mg substanţă de analizat, pînă la începerea reacţiei. La amestecul de reacţie se adaugă după răcire, apă şi 2 mg sulfat feros şi se încălzeşte din nou. După răcirea soluţiei se adaugă 1—2 mg sulfat feric şi se acidulează cu acid clorhidric 10%. Formarea coloraţiei albastre (albastru de fier) indică prezenţa carbonului în substanţa examinată. Toţi compuşii organici examinaţi au dat reacţie pozitivă.

09—3—042

DETERMINAREA AZOTULUI Metoda de descompunere pentru determinarea azotului organic cu acid iodic a fost aplicată şi în cazul compuşilor nitro şi de oxime. Compusul de analizat se reduce cu praf de fier şi acid sulfuric 6 n la amina respectivă, iar aceasta se descompune cu acid iodic şi acid fosforic. Azotul eliberat se determină cu un azotometru. Rezultatele obţinute sînt suficient de exacte. 09—3—043

Macromolecule

O NOUĂ CLASĂ DE POLIAMIDE Se obţine o nouă clasă de poliamide filabile prin polimerizarea în vid a pirolidinelor în prezenţă de metale alcaline sau de oxizi, hidroxizi sau carbonaţi alcalini drept catalizatori.

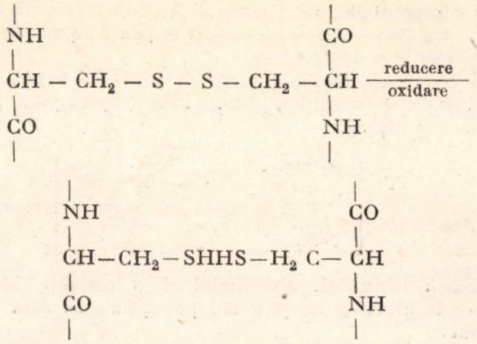
Formula lor generală este :

$$-NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO-$$

Polimerii au puncte de topire cuprinse între 250...260°C.

09—4—025

POLIAMIDE CU STRUCTURA SIMILARĂ CU KERATINA Caracteristic pentru structura lînei este că punţile cistinice pot fi rupte prin reducere, cu formare de funcţii — SH, iar keratina devine mai plastică şi poate fi deformată şi ondulată. Prin oxidare ulterioară, punţile de sulf se refac şi keratina rămîne fixată în starea sa deformată. Reacţiile sînt redate schematic în modul următor.



S-a experimentat introducerea punţilor de sulf în poliamide în scopul de a le conferi caracteristicile lînei.

S-a pornit de la ideea de a obţine poliamide cu funcţii — SH laterale pentru a le putea fila şi etira şi a forma apoi prin oxidare punţile de sulf.

În acest scop s-a încercat reacţia amino-etan-tiolului (H_2N-CH_2-SH) asupra acidului 11 — brom-undecanoic. Din păcate contrar celor ce se întîmplă cu etanolamina, în loc ca reacţia să aibă loc cu funcţie amină, ceea ce ne-ar da funcţii laterale—SH, reacţionează grupa tiol şi se formează un ω-aminoacid care conţine sulful în lanţul principal.

Pentru a ocoli dificultăţile s-a folosit următoarea reacţie :

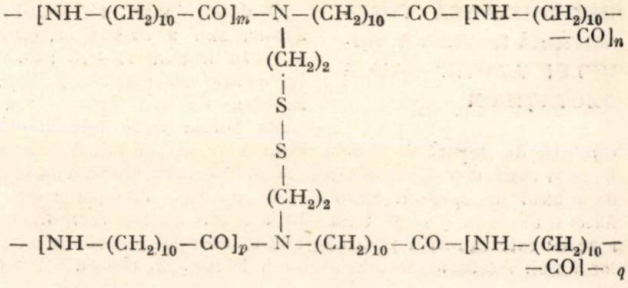
$$2HO_2C-(CH_2)_{10}-Br + [H_2N-(CH_2)_2-S-]_2 \rightarrow 2HBr +$$

$$+ HO_2C-(CH_2)_{10}-NH-(CH_2)_2-S-S-(CH_2)_2 -$$

$$- NH-(CH_2)_{10}-CO_2H.$$

Datorită tetrafuncţionalităţii sale, acest diaminodiacid dă polimeri tridimensionali care nu pot fi filaţi.

În schimb prin copolimerizarea acidului 11-amino-undecanoic cu acest acid bis- [*N* — (β — tioctil) ω — amino-undecanoic] se obţin poliamide cu punţi transversale de sulf analoage cu legăturile ce există în keratină, după cum rezultă din formula de mai jos :



Aceste copolicondensate, conţinînd 1—3% punţi de sulf, obţinute prin încălzire timp de 6 ore la 192°C au un punct de topire de 190°C şi o greutate moleculară de circa 30 000. Ele pot fi filate din topitură şi etirate la rece suferind o alungire ireversibilă de 250%.

Prin reducere se obţin fibre cu caracteristici fizico-mecanice modificate, iar prin reoxidare caracteristicile iniţiale reapar în oarecare măsură.

Aceste cercetări vor conduce poate la obţinerea de poliamide care să înlocuiască lîna, aşa după cum poliamidele liniare au înlocuit mătasea naturală.

09—4—027

POLIAMIDE FILABILE CU CONŢINUT DE FLUOR

Prin încălzirea hexametilendiaminei cu derivaţi ai diacizilor avînd formula generală

$$Y(CF_2)_nY$$

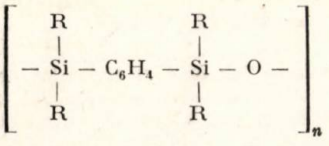
rezultă poliamide filabile sub formă de fire.

În formula generală, *n* poate avea valori cuprinse între 1—5, iar Y reprezintă radicalul COCl sau COOR, R fiind un radical alchilic conţinînd 1—8 atomi de carbon.

09—4—028

FIBRE PE BAZĂ DE SILICONI

Siliconii avînd constituţia :



sînt singurii polimeri pe bază de siliciu care permit a fi orientaţi şi filaţi, dînd fibre cu o oarecare rezistenţă la rupere.

Pînă în prezent nu ne putem încă da seama de posibilităţile de îmbunătăţire ale acestor fibre şi de domeniile lor de folosire.

09—4—029

INFLUENŢA GRADULUI DE SUBSTITUŢIE A AZOTULUI ASUPRA CARACTERISTICILOR POLIAMIDELOR

Numărul de legături de hidrogen care se formează între grupele CO şi NH a lanţurilor învecinate, determină coeziunea intermoleculară şi influenţează deci caracteristicile mecanice, temperatura de topire şi solubilitatea polimerilor poliamidici, aşa cum rezultă din tabela de mai jos, pe cazul concret al poliundecanamidei metilată la atomul de azot în proporţii variabile.

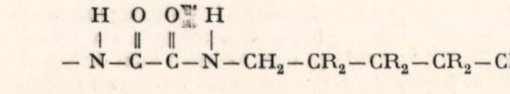
Procentul de metilare pe atomul de azot	Temperatura de topire °C	Modulul Young (valori relative)	Solubilitate în CH_3CH_2OH
0	186	1,0	insolubil
25	160	0,5	solubil la fierb.
50	104	0,2	solubil la cald
75	66	0,05	solubil la rece
100	60		solubil la rece

09—4—030

NOI TIPURI DE POLIAMIDE FILABILE

Noua clasă de poliamide se caracterizează prin faptul că diacidul folosit este acid oxalic, iar diamina hexametilendiamină mono sau disubstituită cu radicali metil în poziţie 2, 3, 4 sau 5.

Elementul structural are constituţia :



în care unul sau doi R reprezintă grupe metil, iar ceilalţi atomi de hidrogen.

Poliamidele rezultate se caracterizează printr-o termostabilitate foarte bună şi o rezistenţă ridicată la hidroliza acidă. Punctele de înmuiere se situează între 215...280°C.

Fibrele rezistă la acţiunea radiaţiilor ultraviolete şi au o elasticitate de volum similară cu a lînei.

09—4—031

O NOUĂ METODĂ PENTRU OBŢINEREA FIBRELOR POLIAMIDICE

Se pot obţine poliamide, prezentînd o reţea macromoleculară tridimensională, prin policondensarea unor monomeri avînd un număr de funcţiuni mai mare decît doi.

Acesta este de exemplu cazul pentru monomerul trifuncţional acid *N*-etanol-11-amino-undecanoic :

$$HO-(CH_2)_2 - NH - (CH_2)_{10} - COOH$$

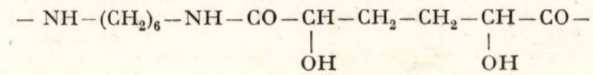
Răşina tridimensională care rezultă prin policondensare are în mod simultan constituţia unei poliamide şi a unui poliester.

Ideea care stă la baza cercetărilor pentru obţinerea unui nou tip de fibre poliamidice, constă în a separa reacţia de poliamidificare de reacţia de esterificare şi a obţine astfel în prealabil poliamide liniare filabile şi a crea apoi punţile transversale prin intermediul grupelor hidroxilice.

În felul acesta ar rezulta prin etirare la rece un fir bine orientat şi în mod ulterior prin încălzire, formîndu-se punţile transversale, caracteristicile fizico-mecanice ale firului ar fi îmbunătăţite în mod notabil.

În acest scop s-a studiat policondensarea hexametilendiaminei cu acidul α, α′ — dihidroxiadipic. Reacţia de policondensare se conduce ca pentru poliamida 66. Se formează sarea dioxidului cu diamina, care se polimerizează la 200°C în atmosferă de azot.

Urmărind mersul reacţiei prin determinarea spectrelor de absorbţie în infra-roşu, se dovedeşte că se formează în mod aproape exclusiv legături poliamidice :



polimer filabil şi etirabil la rece în proporţie de 500%.

Datorită faptului că în afară de legăturile de hidrogen care se formează în mod obişnuit la poliamide, se mai crează şi legături de hidrogen suplimentare între grupele hidroxilice, punctul de topire al polimerului 66 dihidroxilat atinge probabil 300°C. Punctul de topire nu poate fi determinat cu precizie căci prin încălzire la temperatura de topire se declanşează formarea de reţele tridimensionale.

Formarea de punţi transversale prin reacţia grupelor hidroxilice se realizează prin încălzire lentă ulterioară la 160... 180°C. Se constată o degajare de apă cu 15% mai mare decît aceea care ar corespunde numai formării de legături poliamidice, iar rezistenţa la rupere a firelor creşte în mod notabil. Se constată că o creştere analoagă a rezistenţei are loc şi atunci cînd un fir poliamidic hidroxilat este lăsat să stea mai multe luni la temperatura ambiantă.

Rezultatele numerice obţinute sînt arătate mai jos :

	Rezistenţa la rupere kg/mm²	Alungire la rupere %
Poliamide normale	50	14
Poliamide hidroxilate, etirate 500% . .	50	25
Poliamide hidroxilate, etirate 500% după trei luni	70	16
Poliamide hidroxilate, etirate, 500% după şase luni	90	17
Poliamide hidroxilate, etirate 500% încălzite la 160°C după 40 ore	56	16
Poliamide hidroxilate, etirate 500% încălzite la 160°C după 90 ore	78	21
Poliamide hidroxilate, etirate 500% încălzite la 160°C după 150 ore	78	14

09—4—032

O NOUĂ FIBRĂ VINILICĂ Prin hidroliza parţială a acetatului de polivinil sau a altor esteri vinilici se obţin copolimeri vinilici, caracterizaţi prin formula generală :

$$(C_2H_4)_x(C_2H_3OH)_y(C_2H_3OR)_z.$$

Copolimerii pot fi filaţi din soluţii apoase. Se foloseşte drept baie de coagulare în special soluţii de fosfat monosodic. Firele se etirează înainte de uscare, fie după uscare, însă în acest caz la temperaturi mai ridicate.

Fibrele se caracterizează printr-o capacitate ridicată de izolare, funcţie de valorile x y şi z şi de modul de etirare. 09—4—033

STÎLPI DE TELEGRAF DIN CELULOZA În loc de lemn s-au construit stîlpi de telegraf din celuloză sulfat, întărit cu fibre de sticlă şi acoperit cu o peliculă de răşini sintetice, contra umezelei. Aceşti stîlpi sînt foarte uşori şi durabili şi rezistă perfect insectelor şi micro-organismelor. 09—4—034

POLIAMIDE NOI Se prepară poliamide noi prin reacţia între diacizi şi diamine.

Se recomandă utilizarea următoarelor materii prime :

a) diacizi care au în molecula lor un ciclu tetrametilenic substituit şi care derivă din pinen (acizi pinoilformic, pinic, norpinic) ;

b) acidul camforic, care cuprinde în molecula sa un ciclu pentametilenic substituit ;

c) derivaţi ai acestor acizi (acid hidroxipinic) ;

d) diamine diferite (penta-, hexa-, octa-decametilendiamină, ciclohexildiamină, etc).

Gradul de polimerizare a poliamidelor depinde de condiţiile reacţiei. Amestecul (acizi-amine) este încălzit la o temperatură de 150°...250°C într-o atmosferă inertă ; se poate lucra în prezenţa sau în lipsa apei. De asemenea, se pot încălzi sărurile obţinute prin combinarea prealabilă a diacidului şi a diaminei. 09—4—035

PROCEDEU PENTRU FABRICAREA COPOLIMERILOR ACRILNITRILULUI. Prin acest procedeu se copolimerizează acrilnitril în exces cu 5—10% săruri amînice a acizilor nesaturaţi polimerizabili. Aceste săruri pot fi obţinute prin reacţia acidului acrilic cu derivaţi ai amoniacului (mono-, di-, tri-etanolamină, morfolină, dimetiletanolamină etc). 09—4—036

PROCEDEU DE FABRICARE A UNOR PRODUSE ARTIFICIALE CA : FIRE, FIBRE, FILAMENTE CONTINUE Prin acest procedeu se fabrică filamente continue din copolimeri conţinînd acrilonitril (50—98% în greutate) şi alţi compuşi polimerizabili (50—2%) ca stiren, acrilat de metil, acetat de metil etc. Obiectul invenţiei este prepararea unei băi perfecţionate care coagulează soluţiile de copolimeri de acrilonitril cu dimetilnitrosamină.

Procedeul constă în extruderea unei soluţii dintr-un copolimer de acrilonitril în dimetilnitrosamină într-o soluţie apoasă cuprinzînd una din sărurile : acetat de potasiu (20...25%) clorură de calciu (18%), acetat de sodiu (15%) sau clorură de zinc (40%). Filamente rezultate în baie pot fi trase la aer apoi la cald şi apoi sînt lăsate să se destindă într-un flux cald. Prin aplicarea acestui procedeu se pot fabrica fibre discontinue avînd titrul 1,5 *d*, prezentînd un efect de crep natural. 09—4—037

FIBRE MIXTE OMOGENE DIN CLORURĂ DE POLIVINIL ŞI DIN POLIMERI AI VINILPIRIDINEI ŞI A COMPUŞILOR ANALOGI AI PIRIDINEI Prin acest procedeu se prepară fibre modificate din polivinil şi care se pot vopsi mai bine cu coloranţi acizi. Pentru aceasta se amestecă 50—90%, în greutate, clorură de polivinil sau copolimerii săi, cu 50—1% polimeri ai compuşilor piridinei, a derivaţilor sau omologilor săi, care conţin în moleculă una sau mai multe duble legături. Se poate folosi 2—5—etil —2—metil-5-polivinilpiridina sau polivinilchinolinele. 09—4—038

PROCEDEU PENTRU POLIMERIZAREA CONTINUĂ A LACTAMELOR, FILAREA ŞI ÎNTINDEREA POLIAMIDELOR OBŢINUTE Prin acest procedeu se realizează polimerizarea continuă a lactamelor în prezenţă de cantităţi foarte mici de apă care serveşte ca stabilizator al viscozităţii şi catalizator fără a fi necesar ca ea să fie eliminată înaintea filării.

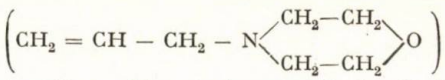
Aparatura necesară pentru realizarea procedeului se compune dintr-un recipient în care se face amestecul materiilor prime şi o pompă. De la această pompă porneşte un tub de reacţie care duce la pompa de filare.

Încălzirea se face prin mantale adecvate.

Lactamele se amestecă cu maximum 1% apă. Amestecul este menţinut la o temperatură superioară punctului de topire şi inferioară temperaturii de 110°C, pentru ca apa adăugată să nu se poată evapora.

Prin aplicarea acestui procedeu se elimină evaporarea şi se obţine un produs cu o viscozitate constantă, o afinitate mai bună pentru coloranţii acizi ; produsul se comportă foarte bine la întindere. 09—4—039

NOI COPOLIMERI FILABILI Se obţine copolimeri filabili prin copolimerizarea nitrilului acrilic cu alilmorfolina.



Nitrilul acrilic se foloseşte în proporţie de 85—95% faţă de morfolină. Copolimerizarea se realizează în mediu alcalin (pH = 7,5—9) la 25...35°C în prezenţa unui sistem redox. 09—4—040

ACID SILICIC CA UMPLUTURĂ PENTRU CAUCIUCURI Un acid silicic amorf, fin divizat, cu o greutate volumetrică redusă (60 g/l), care este foarte potrivit ca umplutură în industria cauciucului, poate fi obţinut prin introducerea simultană a une soluţiii de sticlă solubilă (d = 1,152) şi acid clorhidric (2 n) într-o suspensie fină de acid silicic, în apă, la o tempertură de 50...85°C. pH-ul trebuie să fie menţinut la 9—7,5. Structura acidului silicic precipitat este determinată de acidul silicic care a fost suspendat în apă în prealabil. Pentru scopurile industriei de cauciuc se cere un conţinut mic în silicat de calciu. În acest scop, acidul silicic se prepară în prezenţa unei suspensii apoase de silicat de calciu. Produsele obţinute după această metodă pot fi folosite după spălare şi uscare, fără măcinare. 09—4—041

CARBOXIETILCELULOZA Se prepară întîi o alcali-celuloză prin tratarea celulozei cu o soluţie de hidroxid de sodiu 8%. Excesul de alcali se elimină prin presare, astfel ca alcaliceluloza finală să nu aibă mai mult de 3 ori greutatea celulozei originale. Apoi are loc, timp de 3—4 ore, la temperatura camerei, reacţia cu nitril-acrilic, obţinîndu-se un produs care conţine pînă la 95 resturi de —CH=CH—CN per 100 unităţi de glucoză din celuloză. Aceasta se hidrolizează prin încălzire cu o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu, rezultînd o β — carboxietil celuloză, care dă soluţii stabile de 6—8%, la dizolvare într-o soluţie de hidroxid de sodiu 6—7%. 09—4—042

UN NOU MONOMER Prin dehidrobrominarea compusului 3-brom — 1,1,3,3,—tetrafluor-1-propenei cu hidroxid de potasiu în praf, s-a putut obţine tetrafluor-alenă. Aceasta se polimerizează uşor la temperaturi joase, putînd forma compuşi macromoleculari cu proprietăţi utile. 09—4—043

RĂŞINI VINILICE REZISTENTE LA TEMPERATURI INALTE Prin iradierea răşinilor vinilice cu 200—400 milioane de unităţi Röentgen, punctul de înmuiere a acestora s-a ridicat de la 100°C la 270°C. Se crede că prin folosirea unui generator Van der Graaf de 2 MeV, va fi posibilă îmbunătăţirea rezistenţei la căldură a unei cantităţi de 10 t răşini vinilice pe zi. 09—4—044

RĂȘINI EPOXILICE IGNIFUGE ȘI REZISTENTE LA TEMPERATURI INALTE

Aductul dienic al anhidridei maleice cu hexaclor ciclopentadienă, anhidrida acidului 1,4,5,6,7,7 — hexaclor biciclo-(2,2,1)—5—hepten-2,3-dicarboxilic poate servi cu succes ca un întăritor pentru rășini epoxilice. Întărirea are loc foarte repede și după tratamentul termic, rășinile sînt rezistente la foc și la temperaturi înalte. 09—4—045

RĂȘINI POLIESTERICE DIN ACID CITRIC

Poliesterii micști ai acidului citric cu alcool alilic și cu un glicol, dau la tratament termic mase transparante și tari, care pot fi copolimerizate și cu esteri acriilici, cu metacrilat de metil, sau cu trialil citrat. Aceste rășini sînt adecvate pentru mase plastice stratificate (laminate). Pentru a putea preveni gelificarea poliesterului în cursul fabricației se întrebuințează un exces de agent de esterificare. 09—4—046

ENANTAT DE ZINC

Enantatul de zinc $(C_7H_{13}COO)_2Zn$ este un praf foarte ușor, fără gust și cu un miros slab, de culoare deschisă. Conține 20,1 % zinc și are p. t. 136...137°C. La un adaos de 3 % enantat de zinc, timpul de mastificare a cauciucului brut poate să fie redus la jumătate. Dacă este adăugat într-o cantitate de 5 % sau mai mult, enantatul de zinc poate înlocui oxidul de zinc, acidul stearic și plastifianții. Prin acest adaos crește alungirea, rezistența la ozon și la uzură, rezistența la tracțiune rămînînd neschimbată. 09—5—046

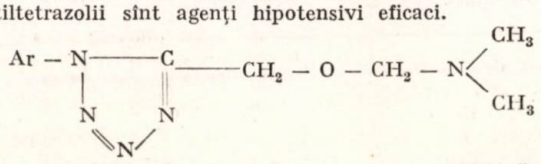
Biochimie și medicamente

TETRAZOLO-ALCAMINO-ETERI CU ACȚIUNE HIPOTENSIVĂ

Au fost preparați 47 tetrazolo-alcamino-eteri noi, 3 derivați analogi și 10 noi 5-clormetiltetrazoli substituiți în poziția 1.

Se discută relația dintre structura chimică și activitatea hipotensivă a unora din acești compuși.

S-a constatat că într-adevăr 1-aril-5-dimetilaminoetoximetiltetrazolii sînt agenți hipotensivi eficaci.



Ar-Arial

09—5—042

O NOUĂ GRUPĂ DE MEDICAMENTE PENTRU ANESTEZIE LOCALĂ

S-a constatat că derivații alcoxi ai esterilor dietilaminoetilici ai acidului difenilcarbaminic au efect anestezic. Aceștia se obțin din mono și diacoxi-difenilamine, care se transformă cu ajutorul fosgenului, în clorurile acizilor carbaminici respectivi. Aceștia formează apoi produsele anestezice, prin reacție cu dietilamino etanloat de sodiu.

Compusul cel mai activ din această serie este cel mono-*m*-butoxilic, care este de 76 ori mai eficace decît cocaina, fiind mult mai puțin toxic decît aceasta, sau decît novocaina. 09—5—043

UN NOU COMPUS SULFAMIDIC

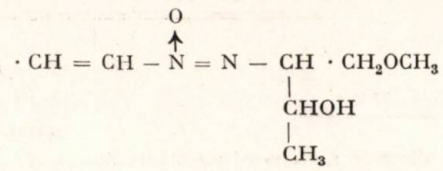
3—sulfanilamido-6-metoxi-piridazina are proprietăți avantajoase față de ceilalți compuși sulfamidici. În special este de remarcat că dozele terapeutice sînt foarte reduse.

UN NOU COMPUS CANCEROSTATIC

2-cloretil-metan — sulfonat, $CH_3SO_2OCH_2CH_2Cl$ a fost încercat la carcinom Walker, la șobolani, cu rezultate bune fără efecte secundare vătămătoare. Compusul analog fluorurat și etilmetan sulfonatul au de asemenea o activitate citotoxică. 2-cloretil-metan sulfonatul se obține prin reacția etilenclorhidrinei asupra clorurii de metansulfonil în soluție piridinică, la temperatură de 0°C. 09—5—044

STRUCTURA ELAIOMICINEI

Structura chimică a elaiomicinei, care este o substanță antibiotică tuberculostatică a fost elucidată, fiind următoarea:

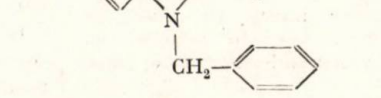


Este de remarcat prezența grupei azoxi pe lîngă o legătură dublă de carbon neîntîlnite pînă în prezent în natură. 09—5—045

COMPUȘI ANTAGONIȘTI AI SEROTONINEI

După ce s-a dovedit recent că starea hipertensivă a organismului este cauzată de un exces de serotonină, s-a propus utilizarea unor compuși similari serotoninei, care pot funcționa drept antagoniști.

Cel mai eficace dintre acești compuși a fost 1-benzil-2,5—dimetil-serotonină:



Este de remarcat că această substanță nu micșorează tensiunea normală la om sau la animale și acționează exclusiv în cazuri de hipertensiune, fiind un antagonist veritabil. 09—5—046

VITAMINA B_{12} IMPIEDICĂ CARIA DENTARĂ

Cu ocazia încercărilor executate asupra animalelor, s-a constatat că la administrarea vitaminei B_{12}, cazurile de carie dentară s-au redus la o șesime. Acest efect s-a manifestat numai atunci cînd s-au folosit cantități mai mari de vitamină B_{12}, decît cele necesare menținerii creșterii normale. 09—5—047

PREPARAREA HORMONULUI ADRENO-CORTICOTROPIC

Hormonul adreno-corticotropic (ACTH) poate fi separat de materialul inactiv prin tratarea substanței proteinice brute cu rășini schimbătoare de ioni, de tip carboxilic, într-o soluție apoasă la *p*H = 3,5—9,0.

ACTH poate fi eluat din rășini cu ajutorul unei soluții tampon, întîi la *p*H = 9,1—9,75 și apoi la 10,0. 09—5—048

Agrochimie

UN NOU INSECTICID NETOXIC

Se produuce sub formă de aerosol, pentru industria alimentară și pentru gospodării, o nouă compoziție, care conține pe lîngă piretru, doi sinergiști, și anume: piperonal-butoxid și *n*-octil-bicicloheptan-dicarboximidă. 09—5—011

FUNGICIDE ORGANOMERCURICE

8-hidroxichinolină, prin amestecare cu hidroxil de fenil mercuriu, sau cu o sare *activă*, ca de exemplu acetat, într-un solvent organic, formează 8-hidroxilchinolinat de fenilmercuriu cu p.t. 160 ... 162°C. Acest compus poate servi ca fungicid în horticultură, în industria textilă etc. 09—7—012

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Ştiri din U.R.S.S.

Unul din cele mai mari zăcăminte de minereuri de fier din lume a fost recent descoperit de către geologii sovietici în Siberia occidentală, lîngă oraşul Kolpaşevo. Acest zăcămînt, cu un conţinut mare în fier, cuprinde două straturi diferite situate respectiv la 70 şi 100 m adîncime, pe o suprafaţă de peste 1 200 km² şi este evaluat de către geologi la zeci de miliarde de tone.

*

La Academia de Ştiinţe s-au obţinut în ultimul timp importante rezultate în ceea ce priveşte controlul reacţiilor termonucleare. De asemenea, pe baza unor cercetări făcute recent cu privire la razele cosmice, savanţii sovietici au emis o nouă teorie în legătură cu originea lor.

*

Pentru întreţinerea traseului defrişat sub liniile de înaltă tensiune, mai ales pe porţiunile împădurite, tehnicienii sovietici folosesc cu foarte bune rezultate herbicidul 2—4 D, sub formă de soluţie de 6%. Pentru tratarea unui hectar de teren defrişat sînt necesare 3 — 4 kg 2—4D, iar costul acestui procedeu revine de 2,5 ori mai redus decît al celorlalte procedee folosite pînă acum.

*

Producţia de antibiotice a crescut în cursul celui de al cincilea plan cincinal de 9,9 ori pentru penicilină şi de peste 45 ori pentru streptomicină.

În paralel, în aceeaşi perioadă s-au pus în fabricaţie o serie de noi antibiotice dintre care unele sunt produse originale sovietice (albomicina, colimicina, etc).

Prin îmbunătăţirile aduse proceselor de fabricaţie, creşterea concentraţiei în antibiotice pe metru cub de mediu de fermentaţie a crescut în anul 1955, în raport cu anul 1950, de peste 5 ori la penicilină, de circa 10 ori la streptomicină şi de peste 3 ori la biomicină, iar prin folosirea unor medii de cultură mai concentrate în substanţe nutritive, în anul 1956 concentraţia în antibiotice a crescut cu pînă la 50% faţă de anul 1955, ceea ce a permis o reducere a preţului de cost cu 20%.

Printre sarcinile trasate industriei de antibiotice în cel al şaselea plan cincinal se prevede o creştere continuă a volumului producţiei de antibiotice existente în paralel cu punerea în fabricaţie de noi antibiotice ca tetraciclina, grizimina, micirina, actidiona etc. precum şi lărgirea sortimentului de forme galenice cu acţiune prelungită.

Deasemenea, în cursul acestui cincinal se va trece la introducerea proceelor continue de fermentaţie, de extracţie şi de purificare precum şi la mecanizarea şi sistematizarea completă a condiţionării produselor.

Prin aceste măsuri preţul de cost al penicilinei şi al streptomicinei se va reduce pînă în anul 1960 de două pînă la trei ori, iar productivitatea muncii va creşte de 2,1 ori.

Pentru atingerea acestei productivităţi înalte, industria sovietică de antibiotice va primi în cursul acestui cincinal peste 2 000 aparate de măsură şi control şi peste 1 300 dispozitive de automatizare.

***

Ştiri din R.P. Chineză

La Kirin în nord-estul Chinei va intra în curînd în producţie o nouă uzină de azotat de amoniu, în care procesul de fabricare este controlat automat.

*

În provincia Kamso — China de nord-vest au fost descoperiţi noi cîmpuri petrolifere în apropierea celor de la Yuman. Un foraj efectuat pe acest cîmp, la 2 600 m adîncime, a făcut să ţîşnească 50 t ţiţei pe zi; alte douăzeci de foraje sînt în curs de efectuare. Proporţiile şi mărimea acestui nou zăcămîn. se vor cunoaşte abia la sfîrşitul anuluit

***

Evoluţia producţiei de fibre artificiale

Producţia mondială de fibre artificiale a evaluat în perioada 1953 — 1955 după cum urmează:

1953	1954	1955	1956
1878000 t	2038000 t	2778000 t	capacitate 2800000t

***

Evoluţia producţiei de mase plastice

Este cunoscut faptul că în ultimii ani, producţia de mase plastice care este de fapt o realizare a ultimilor 3 decenii a ajuns să întrecă în volum de obiecte producţia de metale neferoase. În R.F.G. de pildă, pentru fiecare m³ de metal neferos s-a produs:

0,97 m³ mase plastice în 1950
1,36 m³ mase plastice în 1951
1,34 m³ mase plastice în 1952
1,64 m³ mase plastice în 1953
1,89 m³ mase plastice în 1954
2,11 m³ mase plastice în 1955

Exprimată în tone, producţia comparată a celor două categorii a evoluat între 1950 şi 1955 în modul următor:

	1950	1951	1952	1953	1954	1955
Metale neferoase . .	562 000	632 000	626 800	666 600	751 600	816 000
din care:						
Aluminiu	76 400	120 300	142 700	145 600	187 500	214 400
Cupru	198 100	204 800	187 600	211 600	233 €00	259 800
Plumb	141 500	149 700	135 500	147 000	147 700	147 400
Zinc	136 100	148 100	150 800	150 600	169 300	180 000
Staniu	9 900	9 400	10 200	11 800	13 500	14 800
Mase plastice	109 700	187 400	191 300	246 500	334 000	425 800
din care:						
derivaţi ai celulozei:	12 900	30 100	28 300	37 400	44 200	50 600
Policondensate . . .	59 800	88 300	80 900	101 400	136 200	174 100
Polimerizate	37 000	69 000	82 100	107 700	153 600	200 600

Costul noilor instalații

Pe baza datelor de literatură privind uzinele de produse chimice construite în anul 1956, se indică mai jos costul investițiilor și capacitatea de producție pentru cîteva instalații; pentru comparare costul total al investițiilor este dat pentru toate uzinele în aceeași monedă, și anume în dolari:

— o instalație de oxizi de azot cu o capacitate de producție anuală de 265 000 m^3 costă 0,5 milioane;

— o instalație pentru fabricarea oxigenului, azotului și argonului, cu o capacitate de producție inițială de 225 t/zi, cu posibilitate de dublare, costă 3 milioane;

— o instalație pentru fabricarea acetatului de vinil monomer, cu o capacitate de producție de 13 500 t/an, costă 3 milioane;

— o rafinerie de petrol cu o capacitate de prelucrare zilnică de 5 550 000 costă 35 milioane;

— o instalație pentru obținerea formaldehidei prin oxidarea alcoolului metilic, cu o capacitate de producție de 16 500 t/an costă 1 milion;

— o instalație pentru obținerea polietilenei de presiune joasă, cu o capacitate de producție anuală de 27 500 t, costă 10 milioane, iar o uzină care produce aceeași cantitate de polietilenă precum și 4 500 t etilen-glicol și oxid de etilenă, costă 30 milioane;

— o instalație pentru fabricarea clorurii de vinil precum și a policlorurii, cu o capacitate de producție anuală de 5 500 t/an costă 1,2 milioane;

— o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de producție de 500 t monohidrat pe zi costă 2 milioane;

— o instalație de electroliză a clorurii de sodiu, folosind celule cu mercur, cu o capacitate de 50 t/zi costă 5 milioane;

— o instalație pentru fabricarea bioxidului de titan, cu o capacitate de producție de 18 000 t/an costă 8 milioane;

— o uzină de aluminiu, cu o capacitate de producție de 54 000 t/an costă 65 milioane;

— o instalație pentru electroliza clorurii de sodiu, cu o capacitate de producție de 36 000 t/an Cl_2 și 40 000 t/an NaOH costă 8 milioane;

— o fabrică de alumină cu o capacitate de producție de 430 000 t/an costă 60 milioane;

— o instalație de azot, folosind ca sursă de hidrogen deșeuri petrolifere prin procedeul Texaco și producînd amoniac, acid azotic, acetat de amoniu, avînd o capacitate de 125 t amoniac pe zi, costă 9 milioane;

— o uzină de alumină cu o capacitate de producție de 350 000 t/an precum și o instalație de aluminiu, cu o capacitate de 180 000 t/an costă 231 milioane;

— o fabrică de celuloză și derivați, cu o capacitate de producție de 100 000 t/an costă 25 milioane;

— o uzină de azot, producînd amoniac și acid azotic, cu o capacitate de producție de 300 t/zi, costă 12,8 milioane iar o instalație de amoniac anhidru, cu o capacitate de 300 t/zi, folosind ca sursă de hidrogen subproduse petrolifere, costă 10 milioane;

— o instalație de celuloză sulfit, cu o capacitate de producție de 400 t/zi costă 20 milioane.

***

Creșterea producției de polietilenă de înaltă presiune

Deși procedeul de polimerizare a etilenei la presiune joasă a fost pus la punct în R.F.G., polietilena de înaltă presiune continuă să fie solicitată din ce în ce mai mult. Aceasta a determinat mărirea actualei capacități de producție a polietilenei de presiune înaltă din R.F.G. de la 10 000 t/an la 30 000 — 35 000 t/an în cursul anului 1957 — 1958.

***

Economicitatea fabricii sulfatului de amoniu din gips.

Un studiu tehnico-economic recent publicat, analizează economicitatea procedeului de obținere a sulfatului de amoniu din amoniac, bioxid de carbon și gips. Consumurile specifice pentru o tonă de sulfat de amoniu sînt următoarele:

1,34 t gips
0,26 t amoniac
0,34 t bioxid de carbon
0,06 t acid sulfuric.

iar investițiile necesare pentru construirea unei unități cu o capacitate de producție de 200 t/zi sulfat de amoniu, ating circa 2 milioane dolari.

Această instalație, pentru capacitatea menționată, consumă în 24 ore 18 200kW_2, 250 t aburi și 1 500 m^3 apă, iar necesarul de om-ore pentru producția zilnică de 200 t în trei schimburi este:

120 ore om de muncitor necalificat;
72 ore om de muncitor calificat;
24 ore om de maistru;
24 ore om de tehnicieni cu calificare superioară.

Ținînd seamă de valoarea relativă redusă a investițiilor, de consumurile specifice de materii prime și de utilitate, și de necesarul de forțe de muncă, se pot trage următoarele concluzii:

— prețul de cost al sulfatului de amoniu este determinat în final de prețul de cost al materiilor prime, în sensul că dacă acidul sulfuric se obține convenabil din sulf sau pirite, procedeul menționat devine neeconomic:

— dacă însă acidul sulfuric este o materie primă deficitară, fabricarea sulfatului de amoniu cu ajutorul gipsului devine economică, iar în acest caz prețul de cost al produsului finit este condiționat de costul transportului materiilor prime, respectiv de amplasarea unității. Din acest punct de vedere este recomandabil ca o asemenea unitate să fie amplasată lîngă o uzină de amoniac de sinteză, așezată cît mai aproape de zăcămîntul de gips. În acest mod transportul amoniacului se face pe conductă, bioxidul de carbon rezultat ca deșeu la fabricarea acestuia este preluat de asemenea fără cheltuieli, așa încît numai transportul gipsului condiționează în final prețul de cost al sulfatului de amoniu

***

Indici de consum în industria acidului sulfuric

Perfecționările recente ce au fost aduse procedeului de fabricare a acidului sulfuric cu ajutorul turnurilor, au permis să se ajungă la următorii indici de consum și de utilizare pentru 100 kg acid sulfuric monohidrat:

sulf în pirite . . .	35,07 kg
acid azotic 100% . .	0,49 kg
apă	2,74 m^3
energie electrică	3,36 kWh

capacitatea de producție în acid sulfuric monohidrat în 24 ore/m^3 corpuri de umplere — 235 kg.

*

Aspecte din activitatea de cercetare în Franța

În Franța, cercetarea a rămas în ultimii ani mult în urma altor țări, datorită condițiilor necorespunzătoare în care această activitate se desfășoară. Acest lucru a fost sesizat de numeroși oameni de știință francezi în decursul ultimilor trei ani, fără ca situația să se îmbunătățească. Lipsa de laboratoare utilate, de cadre suficiente, precum și de salarizare corespunzătoare au dus la situația ca în ultimul timp cercetătorii care se ocupau de cercetări fundamentale, să se orienteze spre alte domenii de activitate. Această situație a dus la faptul că din anul 1935 nici un francez nu a mai luat premiul Nobel, iar progresele realizate în ultimii ani în Franța, atît pe linia cercetărilor fundamentale, cît și pe aceea a cercetărilor aplicate și industriale sînt mult mai reduse decît în alte țări.

Efectul economic al situației menționate este destul de evident printr-un singur exemplu: în anul 1953 Franța a plătit 40 milioane dolari pentru cumpărarea și exploatarea de brevete, în timp ce pentru exploatarea brevetelor franceze în străinătate ea a încasat în același an numai 14 milioane dolari.

În ceea ce privește cercetarea industrială, în momentul de față în Franța se apreciază că circa 10 000 de ingineri și alți cercetători cu studii superioare se ocupă cu cercetări legate de procesele de producție, față de totalul de 150 000 de ingineri angrenați în procesul de producție. Dacă la aceștia 10 000 se mai adaugă alți 30 000 persoane, laboranți și maiștri, se ajunge la totalul de 40 000 de oameni afectați cercetărilor cu aplicație industrială, cifră care reprezintă de fapt o zecime din cea din S.U.A. din anul 1945.

În ceea ce privește fondurile afectate cercetării, Franța cheltuiește anual numai 0,6% din venitul național în timp ce Anglia cheltuia în 1955, 2%, iar S.U.A., în anul 1952 cheltuia 1,7%, această cifră marcînd un indice anual de creștere de 10 %.

La sfîrșitul anului trecut, într-o consfătuire organizată la Paris de către Asociația națională de cercetare tehnică cu tema: rentabilitatea cercetării, s-a analizat situația grea în care evoluează activitatea de cercetare în Franța și s-a ajuns la concluzia că una din principalele cauze care au determinat această situație este faptul că industriașul francez nu cheltuiește nimic pînă nu are certitudinea că lucrarea respectivă este rentabilă; ori cu toată rentabilitatea evidentă a activității de cercetare, rentabilitate dovedită prin însuși progresul tehnicii în ultimul deceniu, nu se poate afirma niciodată că orice cercetare va duce la un rezultat valabil din punct de vedere tehnic și economic în orice moment și în orice loc.

De aceea, deși studiile tehnico-economice premergătoare oricărei cercetări sînt absolut necesare, ele au totuși în unele cazuri numai un caracter indicativ deoarece trecerea de la o etapă a cercetării la alta, poate aduce elemente noi care să schimbe aspectul economic într-un sens sau altul.

Pentru a ține pasul cu alte țări, industria franceză trebuie să-și organizeze o activitate de cercetare continuă proporțională cu volumul producției și legată de specificul profilului ei. De asemenea, din consfătuirea menționată a rezultat necesitatea unor laboratoare complexe dotate cu atelierele și stațiile pilot corespunzătoare.

* * *

Industria de mase plastice în Brazilia

Consumul de mase plastice în Brazilia a depășit în anul 1955 17 500 t, din care industria braziliană a acoperit abia 70%. Din dorința de a suprima importul acestor produse care veneau în majoritate din S.U.A., și a creea disponibilități de export, industria de mase plastice braziliană a făcut investiții rapide care au dus la un spor corespunzător de producție. Astfel în anul 1956 producția de mase plastice a crescut cu 145%, atingînd 30 000 t din care 7 500 t polistiren, circa 4 000 t rășini vinilice și peste 3 000 t rășini fenolice.

Pentru anul 1957, producția de polistiren este apreciată la circa 9 600 t, cea de rășini vinilice la circa 6 350 t, cea de rășini fenolice la circa 4 000 t, cea de rășini alchidice la circa 3 300 t, iar cea de rășini ureoformaldehidice la circa 3 500 t.

* * *

Știri din R. P. Bulgară

În comparație cu situația de înaintea celui de al doilea război mondial, producția industrială în 1955 a crescut de peste trei ori. În 1956, producția industrială a marcat un indice de creștere de 16,6% față de anul anterior, iar în anul acesta industria bulgară se află în continuă dezvoltare. Astfel extracția de cărbuni va atinge 11 milioane tone, cea de minereuri de metale neferoase 15,9 milioane tone iar în industria chimică de bază se vor realiza 38 000 t acid sulfuric. 12 000 t hidroxid de sodiu și 88 000 t carbonat de sodiu.

În anul viitor va intra în funcțiune o uzină pentru prepararea metalelor neferoase, care va dispune de o capacitate de producție inițială de 15 000 t/an cupru, cu posibilități de mărire la 20 000 t/an. Această uzină va fi alimentată cu minereurile recent descoperite în valea subcarpatică bulgară.

*

Comerțul intern al R. P. Bulgară este de asemenea în continuă dezvoltare. În anul 1956 volumul exportului a crescut cu 29% iar cel al importului cu 12% față de 1955, stabilindu-se relații economice cu 62 de țări.

* * *

Perspectivele industriei chimice în S.U.A.

În tabela de mai jos se indică, după unele previziuni, evoluția industriei chimice pentru principalele produse, luîndu-se ca bază producția din anul 1950.

	1955	1970
Mase plastice . . .	1,5	11
Medicamente . . .	1,12	1,35
Insecticide	1,6	4,0
Fibre sintetice . .	1,13	2,16
Hidrocarburi . . .	1,75	4,75
Lacuri	1,50	3,80
Bauxită	1,21	5,11
Cobalt	3,95	8,39
Magneziu	3,25	13,7
Molibden.	2,58	5,28
Titan	14,36	17,5
Roci fosfatice . .	1,25	2,75
Țiței	1,26	2,35
Gaze naturale . .	1,5	2,93

* * *

Noutăți în domeniul antibioticelor

În U.R.S.S. s-a pus la punct un nou antibiotic care prezintă un mare interes în lupta contra cancerului. Aurantina este supusă experimentărilor de către Institutul de epidemiologie și microbiologie din Moscova.

*

La Institutul tehnologic din Massachusseths s-au reușit după nouă ani de cercetări să se obțină o serie de peniciline pe cale chimică. Activitatea lor este ceva mai mică decît aceea a penicilinelor obținute prin procese de biosinteză, dar reacțiile alergice pe care le provoacă penicilina la unii bolnavi sînt mult mai rare pentru cea de sinteză decît pentru cea de biosinteză.

*

Știri din R. P. F. Iugoslavia

O instalație pentru fabricarea bicromatului a fost comandată în anul 1952 de către Societatea Jugocrom unei firme din R.F.G. care a experimentat în prealabil, timp de patru ani, minereurile jugoslave pentru punerea la punct a procesului tehnologic. Cu toate că montajul și probele tehnologice au durat alți patru ani, abia în ultimul timp s-a obținut un produs și acesta de calitate necorespunzătoare, fapt ce a determinat firma constructoare să renunțe la continuarea experimentărilor. În fața unei astfel de situații, Jugocrom s-a adresat arbitrajului Camerii de Comerț din Paris, solicitînd despăgubiri de 750 milioane dinari.

O situație similară s-a creat și cu prilejul construirii unei rafinării de petrol comandată tot unei firme vest-germane.

* * *

Creșterea producției industriale în țările socialiste

Pe baza datelor publicate în anuarul statistic 1956 al Organizației Națiunilor Unite, rezultă că producția industrială crește mult mai rapid în țările socialiste decît în cele capitaliste.

Astfel în ceea ce privește indicele energetic (cărbune, petrol și energie hidroelectrică), luîndu-se ca bază anul 1937 = = 100, țările socialiste au atins în anul 1955 258, față de 167 pentru restul lumii. Datorită acestei creșteri consumul de energie al țărilor socialiste reprezintă în 1955 22,5% din consumul mondial în timp ce în 1937 el reprezenta numai, 16%.

În comparație cu anul 1937, în anul 1955 producția de oțel a țărilor socialiste a crescut de 2,6 ori în timp ce pentru aceeași perioadă ea a crescut pentru restul lumii de numai 1,86 ori.

Ca urmare, din producția mondială de oțel, producția țărilor socialiste a crescut de la 17% în 1937 la 22,2% în 1955

Producția de ciment a țărilor socialiste a crescut în perioada 1937 — 1955 cu 230%, în timp ce în restul lumii ea a crescut numai cu 150%.

Creșterea întregii producții industriale luînd ca bază anul 1953 = 100 în cîteva țări puternic industrializate, este următoarea:

Anul	U.R.S.S.	Anglia	S.U.A.
1948	45	83	78
1950	69	94	84
1951	80	97	90
1952	89	94	93
1953	100	100	100
1954	113	107	93
1955	127	113	104

*

Industria cauciucului sintetic în Anglia

Pînă în anul acesta nu începuse producția curentă de cauciuc sintetic. Abia la începutul acestui an, două uzini de cauciuc sintetic, cu o capacitate de producție totală de 14 000 t/an au intrat în producție, iar a treia uzină a intrat în producție în vara aceasta.

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică pentru principalele produse chimice consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute.

Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

1. ACETALDEHIDĂ CH_3CHO

a) Prin adiţia apei la acetilenă în prezenţă de sulfat mercuros dizolvat în acid sulfuric; *randamentul* faţă de acetilenă este de 95%; *consumul specific* de acetilenă este de 560 kg/t de acetaldehidă; mărimea economică a liniei tehnologice este determinată de capacitatea minimă economică a cuptorului de carbid, care este apreciată la 2 500 t/an. Un asemenea cuptor asigură carbidul necesar obţinerii acetilenei pentru 670 t/an acetaldehidă; o instalaţie de acetaldehidă de 22 500 t/an recent pusă în funcţiune costă aproximativ 825 000 dolari.

b) Prin oxidarea alcoolului etilic în fază de vapori în prezenţa argintului drept catalizator; *randamentul* faţă de alcool este de 85—95%; *consumul specific* de alcool etilic este de 1 040 kg/t de acetaldehidă; gradul de conversie la o singură trecere a amestecului vapori de alcool-aer variază între 25—35%.

c) Prin dehidrogenarea alcoolului etilic în prezenţă de catalizator de cupru activat cu crom; *randamentul* faţă de alcool este de 85—95%; gradul de conversie la o singură trecere variază între 30 şi 50%

d) Prin oxidarea butanului cu aer în prezenţă de vapori de apă se obţine: acetaldehidă 23%, formaldehidă 15%; acetonă 10%, acizi organici 7%, metanol 3%, propanol 3%, butanol 3%, din cantitatea de butan supusă oxidării; *randamentul* total fiind de 64% raportat la butan.

Utilizări: peste 75% din cantitatea de acetaldehidă produsă este folosită la fabricarea acidului şi anhidridei acetice.

2. ACETAT DE AMIL $CH_3COOC_5H_{11}$

Prin esterificarea alcoolului amilic cu acid acetic în prezenţa acidului sulfuric. *Randamentul* este de 90%; *consumurile specifice* pe tona de acetat de amil sînt:

alcool amilic *n*	728 kg
acid acetic glacial	465 kg
acid sulfuric (66°Bé)	1—4 kg.

Utilizări: peste 70% din cantitatea de acetat de amil produsă este folosită ca solvent în industria lacurilor, iar restul la extracţia penicilinei.

Acetatul de amil se obţine fie în baterii universale de esterificare care sînt folosite şi pentru obţinerea altor solvenţi, fie în instalaţii continue de mare capacitate, amplasate în cadrul industriei produselor peliculogene.

3. ACETAT DE BUTIL $CH_3COOC_4H_9$

Prin esterificarea alcoolului butilic cu acid acetic în prezenţa acidului sulfuric; *randamentul* este de 95%; *consumurile specifice* pe tona de acetat de butil sînt:

alcool butilic *n*	650 kg
acid acetic (glacial)	500 kg
acid sulfuric (66°Bé)	1—4 kg.

Acidul acetic folosit trebuie să aibă o concentraţie minimă de 80%.

Utilizări: 95% din cantitatea de acetat de butil produsă este folosită ca solvent în industria produselor peliculogene.

4. ACETAT DE CELULOZĂ $[C_6H_7O_2(OOC.CH_3)_3]_x$

Prin tratarea celulozei cu anhidridă acetică. Randament 85%; consumuri specifice pentru o tonă de acetat:

celuloză	630 kg
anhidridă acetică	1 810 kg
acid acetic	2 950 kg
acid sulfuric	91 kg

Pentru fiecare tonă de acetat de celuloză se recuperează 4 500 kg acid acetic.

Utilizări: 75% din cantitatea de acetat de celuloză produsă este folosită la fabricarea fibrelor artificiale, iar restul ca masă plastică.

5. ACETAT DE ETIL $CH_3COOC_2H_5$

Prin esterificarea alcoolului etilic cu acid acetic în prezenţa acidului sulfuric: *randament* faţă de acid acetic 99%: *consumuri specifice* pentru o tonă de acetat de etil:

alcool etilic (95%) 560 kg
acid acetic (100%) 625 kg
acid sulfuric (66°Bé) 7—60 kg.

Utilizări: 65% din cantitatea de acetat de etil fabricată este destinată industriei produselor peliculogene, 20% ca solvent şi în alte scopuri şi 15% în industria chimică.

6. ACETILENA C_2H_2

a) Prin tratarea carburii de calciu cu apă; *randament* 93—95%; *consumuri specifice* pentru 1 (*N*) m^3 acetilenă:

carbură de calciu (85%)	3,5 kg
apă ...	28,8 kg.

Mărimea instalaţiei este determinată de mărimea cuptoarelor de carbid şi de numărul acestora, capacitatea minimă economică pentru un cuptor fiind apreciată la 2 500 t/an, ceea ce corespunde la o producţie de 800 t/an acetilenă. Majoritatea instalaţiilor de carbid au capacităţi de producţie ce variază de la 10 000 la 100 000 t/an, ceea ce corespunde la o producţie de 3 200 pînă la 32 000 t/an acetilenă. O instalaţie completă de carbid-acetilenă, cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an acetilenă costă aproximativ 150 dolari per tonă/an acetilenă, în care costul generatorului de acetilenă nu reprezintă nici măcar 10%.

b) Din gaz metan, prin procedeul de cracare electrică: conţinut în acetilenă plus homologi în gazele rezultate 13%; consumul de energie electrică pentru 1 kg acetilenă plus homologi 10,8 kWh; consumul de metan pentru 1 kg acetilenă 4,5 m^3.

Dificultăţile principale întîmpinate în purificarea acetilenei obţinută din gaze naturale prin oricare din cele trei procedee: cracare electrică, termică sau oxidare parţială, au fost învinse în ultimul timp prin utilizarea gazelor brute obţinute la fabricarea acetone şi a clorurii de vinil, aceste două produse fiind principalii consumatori de acetilenă.

7. ACETONA $CH_3CO.CH_3$

a). Prin oxidarea alcoolului izopropilic în fază de vapori în prezenţa de cupru sau argint drept catalizator; *randament* 85%: *consum specific* pentru o tonă de acetonă 1 100 kg alcool izopropilic.

b) Prin fermentaţia aceto-butirică a melasei; pentru o tonă acetonă sînt necesare: 12 600 melasă, 20 m^3 apă şi 7 kg substanţe nutritive. Productia de acetonă obţinută pe acestă cale reprezintă 15% din producţia totală de acetonă. În paralel cu acetona se obţine şi alcoolul butilic. Capacitatea minimă economică pentru o instalaţie de fermetaţie dă o producţie totală zilnică de solvenţi de 38 000 l, instalaţiile uzuale moderne dispunînd de capacităţi de producţie ce variază între 70 000 şi 110 000 l solvenţi pe zi.

c) Prin tratarea acetilenei cu vapori de apă în prezenţă de Fe_2O_3 — ZnO: *randament* de transformare 75—85%; *consumuri specifice* pentru o tonă de acetonă:

acetilenă	1 010 kg
abur	8 600 kg.

Linia tehnologică minimă: 3 500 t/an acetonă; capacităţi uzuale pentru instalaţii moderne, între 5 000—18 000 t/an, instalaţii mai mici nefiind economice în exploatare.

Utilizări: 25% din producţia de acetonă este folosită la acetatul de celuloză, 30% ca solvent în industria chimică, 3% ca solvent pentru acetilenă, 32% ca solvent în alte scopuri şi 10% în industria de medicamente.

8. ACIDUL ACETIC CH_3COOH

a). Prin oxidarea acetaldehidei cu aer în prezenţă de acetat de mangan: *randament* 88—95%; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid acetic (100%):

acetaldehidă	1 000 kg
acetat de mangan	3 kg
aer	227 m^3.

Capacitatea de producţie minimă economică este de 1 000 t/an acid acetic, majoritatea instalaţiilor avînd capacităţi de producţie între 5 000 şi 15 000 t/an. Costul unei instalaţii avînd o capacitate de producţie de 25 000 t/an este de aproximativ 750 000 dolari.

b). Prin distilarea lemnului: o tonă de lemn de esenţă tare *dă prin distilare*;

— 556 kg acid pirolignos conţinînd 7% acid acetic, 4% alcool metilic şi acetonă, 9% uleiuri şi gudroane şi 80% apă,

— 444 kg mangal precum şi

— 210 m^3 gaze cu un conţinut de 53% CO_2, 27% CO şi 15% CH_4.

Extracţia acidului acetic din acidul pirolignos se face prin:

— Extracţie cu solvenţi; *randament* 93—99%, în care caz, pentru o tonă de acid acetic şi 570 l metanol brut (100%) sînt necesare:

acid pirolignos	15 800 l
pierderi de solvent (eter)	11 kg
abur	7,1 t
apă	380 m^3
bicromat de sodiu	1—2 kg.

— Procedeul Suida, care constă din separarea acidului acetic prin extracţie cu uleiuri de gudron; randament 95—96%. Pentru o tonă de acid acetic sînt necesare:

acid pirolignos	17 t
ulei de gudron	220—270 kg
apă (inclusiv retorte)	910 m^3
abur	32 — 37 t.

— Procedeul Othmer, care constă din separarea acidului acetic prin distilare, folosind ca agent de deshidratare acetat de butil, care formează cu apa un azeotrop cu punct de fierbere coborît. *Randament* 97—98%. Pentru o tonă de acid acetic şi 710 l metanol brut (100%) sînt necesare:

acid pirolignos	16 000 l
acetat de butil	1,1 kg
bicromat de sodiu	15,2 kg
abur	25 t.

c). Din metanol şi oxid de carbon în prezenţa de cărbune activ drept catalizator, la 700 at şi 350 °C; *randament* 90%; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid acetic, în care se include şi acidul acetic din acetatul de metil format, sînt:

metanol	550 kg
oxid de carbon	480 kg.

Utilizări: din întreaga cantitate de acid acetic produsă, 60% este folosită la fabricarea anhidridei acetice, 30% la fabricarea solvenţilor (acetaţi), iar restul de 10% în diverse alte scopuri.

Capacitatea economică pentru o instalaţie de prelucrare a produselor de distilarea lemnului este de 3,3 t acid acetic pe zi, iar costul unei asemenea instalaţii este de 165 000 dolari/t/zi.

9. ACID ADIPIC $HOOC.(CH_2)_4COOH$

Prin oxidarea ciclohexanului cu aer: *randament* 50—70%; *consumuri specifice* teoretice pentru o tonă de acid adipic:

ciclohexan	520 kg
aer	500 kg.

Întrucît consumatorul aproape integral de acid adipic este nylonul, iar capacitatea anuală economică pentru o astfel de instalaţie este de minimum 3 600 t, fiecare linie tehnologică de nylon necesită o linie de 1 800 t/an acid adipic.

10. ACIDUL AZOTIC HNO_3

a). Din azotat de sodiu cu acid sulfuric: *randament* 95— 97%; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid azotic:

azotat de sodiu (96%)	1 320 kg
acid sulfuric (66°Bé)	1 420 kg.

b). Prin oxidarea amoniacului: *randament* 93—95%; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid azotic:

amoniac	260 kg
platin	0,3—0,6 g
aer	32 500 m^3.

Utilizări: peste 55% din producţia de acid azotic este folosită la fabricarea îngrăşămintelor azotoase, 25% pentru industria explozivilor, iar restul de 20% pentru procese de nitrare în industria coloranţilor, a medicamentelor şi în alte scopuri. Din producţia totală de acid azotic, peste 90% este obţinută prin oxidarea amoniacului. Linia tehnologică minimă de fabricarea acidului azotic are o capacitate de 10 t/zi, iar instalaţiile mai recente au linii tehnologice de 50 t/zi. Unităţile de acid azotic uzuale cuprind 3—8 linii tehnologice în capacitate totală de 10 000 —50 000 t/an. O instalaţie de 25 000 t/an acid azotic costă 2 500 000 dolari.

TEMATICA DE CERCETARE A INSITUTELOR CHIMICE DIN R. P. POLONĂ PE ANUL 1957

Revista „Chemik" nr. 4/1957 publică, sub semnătura lui Tadeusz Proba, un articol intitulat „O trecere în revistă a tematicii institutelor din industria chimică pe anul 1957", în care prezintă principalele obiective de cercetare a zece institute din cadrul industriei chimice.

În linii mari, tematica pe care s-a bazat elaborarea planului institutelor de cercetări, pe anul 1957, s-a axat pe următoarele trei direcţii principale:

1. Lărgirea sortimentului şi elaborarea unor produse noi.
2. Valorificarea unor materii prime ieftine, în special de provenienţă indigenă.
3. Modernizarea şi intensificarea producţiilor existene în vederea micşorării preţului de cost şi a ameliorării calităţii produselor.

Citäm cele mai importante probleme cuprinse în tematica celor 10 institute.

Institutul de chimie generală

Elaborarea procesului tehnologic de obţinere al ciclohexanului direct din benzen, în vederea asigurării necesităţilor industriei fibrelor poliamidice; obţinerea anhidridei maleice; studierea unei metode originale de obţinere a aluminei şi a sulfatului de aluminiu din minereuri indigene; obţinerea acizilor nicotinici, a metilaminei şi a glicerinei sintetice: se studiază catalizatorii pentru polietilena de joasă presiune. Un alt grup de probleme se ocupă cu studiul selectivităţii catalizatorilor, studiul metodelor de cercetare a cineticii reacţiilor chimice, utilizarea izotopilor şi a atomilor marcaţi. Se studiază de asemenea utilizarea maselor plastice pentru construcţia aparaturii chimice şi utilizarea rocilor naturale (andeziturí, bazalturi) în acelaşi scop.

Institutul se ocupă cu studierea procedeelor de fluidizare, prăjirea piritelor, calcinarea minereurilor, schimbători de ioni şi elaborarea aparaturii de control pentru industria chimică.

Institutul de sinteză chimică

Institutul se ocupă cu problemele legate de sinteza hidrocarburilor pe catalizatori de fier, la presiune medie, de elaborarea proceselor tehnologice pentru acetat de vinil, policlorură de vinil, alcool polivinilic, copolimeri vinil-acrilici etc.

Se studiază detergenţii de tipul alchil arilsulfonaţilor şi o serie de emulgatori. Pentru micşorarea preţurilor de cost sînt prevăzute lucrări pentru adsorbţia oxizilor de azot pe silicagel, diminuarea pierderilor de platină în producţia acidului azotic, catalizatori pentru sinteza amoniacului. Se fac cercetări asupra granulării azotatului de amoniu, obţinerea acidului cianhidric, extragerea pămînturilor rare şi a bioxidului de titan din apatite

Institutul de coloranţi şi produse intermediare

Se cercetează coloranţi pe bază de fosgen, rezistenţi la lumină; produse intermediare ca: beta-aminoantrachinonă, etilibenzilanilina, acid oxi-Laurent, beta-hidroxicarbazol, acid I din acid Tobias. Se cercetează procesul tehnologic pentru gamexan şi activarea preparatelor de tipul DDT.

Institutul de chimie anorganică

Se cercetează ameliorarea procesului tehnologic de fabricare a sodei amoniacale şi a sodei caustice. Se cercetează polifosfaţii pentru detergenţi, producerea fosforului roşu şi a acidului fosforic din fosfor alb. Printre problemele electrochimice în studiu se numără obţinerea cloraţilor, a sodiului metalic, a anozilor de magnetită şi a apei oxigenate. Se cercetează metodele de extragere a iodului şi obţinerea tetraclorurii de titan.

Institutul de acid sulfuric şi îngrăşăminte fosfatice

Problemele fundamentale ale institutului sînt: îmbogăţirea minereurilor sulfuroase, rafinarea sulfului, obţinerea acidului sulfuric din sulf elementar, îmbogăţirea fosforitelor indigene, fabricarea termofosfaţilor din fosforite indigene, a acidului fosforic şi a metafosfatului de calciu. Sînt în studiu procedee de automatizare a producţiei acidului sulfuric şi probleme legate de obţinerea superfosfatului granulat.

Institutul farmaceutic

Se cercetează ameliorarea indicilor tehnico-economici în procesul de fabricare a peniciliinei, antibioticele, înlocuirea lactozei şi a zaharozei prin melasă şi zaharuri mai ieftine.

Institutul elaborează o metodă pentru obţinerea streptomicinei şi aureomicinei; se cercetează obţinerea cloromicetinei optic active.

În domeniul vitaminelor se cercetează în primul rînd vitamina B_1 şi B_{12}.

Institutul de mase plastice

Acest institut se ocupă în special cu prelucrarea maselor plastice şi lărgirea sortimentului produselor. Se vor cerceta: fenol-cauciucul, răşinile fenol-furfurilice, poliesterice, epoxilice şi siliconii. Se cercetează probleme legate de prelucrarea polietilenei, poliamidelor, polistirenului.

Institutul industriei cauciucului

Tematica institutului cuprinde cercetări pentru obţinerea acceleratorilor de vulcanizare cu acţiune întîrziată, a substanţelor de umplutură a ţesăturilor pentru industria cauciucului; se cercetează metodele de regenerare ale cauciucului, cauciucul microporos, produse pe bază de latex. Se elaborează o serie de produse finite pentru nevoile industriilor farmaceutică, minieră, pentru căi ferate, scopuri igienice chirurgicale etc.

Institutul de vopsele şi lacuri

Acest institut se ocupă în primul rînd cu obţinerea lacurilor izolante pentru industria electrotehnică şi a vospselelor în scopul protecţiei anticorozive. Se cercetează lacuri speciale pentru motociclete, avioane şi construcţii maritime.

În cursul anului 1957 vor trece în producţie metodele de obţinere a unor lacuri speciale pentru cutii de conserve din industria alimentară, pentru o serie de maşini agricole şi pentru aviaţie.

Institutul de fibre artificiale şi sintetice

Sarcina principală a institutului constă în valorificarea celulozei indigene în vederea limitării importului. Se cercetează probleme legate de tehnologia vîscozei, a unor fibre de mare rezistenţă mecanică, punerea la punct a proceselor tehnologice pentru fabricarea fibrelor poliacrilnitrilice şi a terilenei. Institutul se ocupă de asemenea de obţinerea triacetatului de celuloză pentru filme de cinematografie.

După cum rezultă din expunerea rezumativă de mai sus, în R.P.P. există un mare număr de institute departamentale de cercetări chimice — zece enumărate numai în articol.

Din studierea tematicii reiese că pentru accelerarea punerii în practică a unor procedee, acestea se urmăresc uneori în mai multe institute. Se observă totodată din enumărarea problemelor de cercetare urmărite în R.P.P., că o serie de probleme sînt asemănătoare sau identice cu problemele urmărite în institutele de cercetări din ţară, ceea ce deschide posibilitatea unor schimburi de experienţă în vederea unei colaborări care să ducă la o rezolvare mai rapidă a problemelor în studiu.

PROBLEME TEHNICO-ECONOMICE ALE FABRICĂRII ÎNGRĂȘĂMINTELOR AZOTOASE LICHIDE, ÎN R. CEHOSLOVACĂ

Preocuparea cercurilor de specialitate din R. Cehoslovacă cu privire la folosirea îngrășămintelor lichide datează încă din anul 1949.

Inițial, utilizarea acestor îngrășăminte s-a făcut mai mult experimental decît pe baza unor cercetări mai aprofundate, cu privire la aplicarea amoniacului lichid anhidru. Tehnicienii cehoslovaci și-au însușit unele principii în legătură cu această problemă, care pot fi rezumate în cele ce urmează :

— îngrășămintele lichide creează condiții pentru o mecanizare pe scară întinsă a distribuției și introducerii în pămînt a îngrășămintelor ; pe de altă parte însă, îngrășămintele lichide impun această mecanizare întrucît ele nu pot fi folosite fără soluționarea acestei probleme ;

— atunci cînd utilizarea amoniacului lichid anhidru dă rezultate favorabile, nu există nici un motiv ca rezultatele cu apă amoniacală, sau cu amoniacați să fie mai puțin satisfăcătoare.

Pe baza acestor două principii s-au început încercările cu amoniacul lichid anhidru, iar în primăvara anului 1950 primul vechicul improvizat pentru stropirea cu amoniac a fost încercat pe terenul fabricii de zahăr din Drevrice. În anii următori încercările organizate de către Ministerul Chimiei al R.C. au continuat pe terenurile Scolii Superioare de Agricultură din Uhrenevsi, iar rezultatele obținute au arătat că amoniacul anhidru este adecvat ca îngrășămînt lichid, pentru condițiile din Cehoslovacia.

Încercările cu amoniac lichid anhidru au luat un avînt mai mare de abia în cursul actualului plan cincinal, în care s-a prevăzut introducerea mecanică și sistematică a acestui îngrășămînt. Astfel, în timp ce în anul 1955 s-au consumat 15 t, iar în anul 1956, 45 t, în anul curent vor fi folosite 1 000 — 2 000 t.

Primele mașini pentru stropire cu amoniac, necesare aplicării acestei metode de îngrășămînt, au fost construite în serie, în anul 1955, iar o parte au fost puse la dispoziția țărilor prietene pentru experimentare. Deficiențele constatate în primul sezon de experimentare au fost înlăturate la mașinile construite ulterior și după rapoartele primite pînă în prezent, agregatele îmbunătățite trimise pe teren anul acesta au dat rezultate satisfăcătoare. Experiențele au arătat că randamentul de lucru al unui astfel de agregat este de 1/2 ha pe oră. Amoniacul destinat pentru îngrășarea solului este transportat într-un recipient de 500 l, respectiv 250 kg NH_3, într-o remorcă anternată de mașina de stropit. Randamentul agregatului este redus din cauză că toate instalațiile de distribuție sînt improvizate și umplerea lui necesită prea multimp. Dotarea acestor instalații cu mijloace tehnice corespunzătoare necesită investiții ridicate.

Numai după rezolvarea tuturor problemelor în legătură cu depozitarea și distribuția în condiții economice se va putea păși la alte investiții și implicit la sporirea gradului de utilizare a amoniacului lichid în rîndul îngrășămintelor agricole. Procedeul va putea fi considerat rentabil atunci cînd 40 % din întreaga cantitate de azot dată solului ca îngrășămînt, va fi introdusă sub forma de amoniac lichid.

Amoniacul anhidru folosit ca îngrășămînt nu necesită nici o preparație specială în acest scop. Atunci cînd se folosește apa amoniacală, poate fi valorificat amoniacul recuperat din diverse ape reziduale. Aceste ape se concentrează prin distilare după care sînt saturate cu amoniac anhidru.

În cazurile în care amoniacul sintetic este folosit pentru prepararea apei amoniacale, se produc cantități mici prin amestecarea amoniacului lichid cu apă, sub presiune, urmată de răcirea apei amoniacale obținute. În general nu se merge pe linia preparării unor cantități mari de apă amoniacală în uzinele de azot, deoarece, dat fiind problemele de transport se preferă să se prepare apă amoniacală direct în depozitele de distribuire. Institutele de proiectare cehoslovace propun ca, la prepararea apei amoniacale în aceste depozite, saturarea cu amoniac lichid să se facă succesiv, astfel încît conținutul în amoniac să fie menținut vara la un nivel mai scăzut și iarna la un nivel mai ridicat.

În ceea ce privește prepararea amoniacaților, specialiștii încă nu au căzut de acord dacă conținutul în amoniac liber să fie astfel ales încît presiunea vaporilor asupra soluției să fie mai mare sau mai mică de 1 at. Pentru cazul cînd presiunea vaporilor de NH_3 ar urma să fie mai mică de 1 at Institutul de proiectare cehoslovac propune ca soluția de azotat de amoniu să fie scoasă direct din instalația de neutralizare, adică cu o concentrație de 80—84 % NH_4NO_3. În vederea transportului, această soluție este răcită și concomitent saturată cu amoniac, adăugîndu-se în același timp și cantitatea necesară de apă pentru dozarea soluției. În această alternativă, cantitatea totală de amoniac ar urma să difere în funcție de anotimp (o anumită proporție pentru vară și alta pentru iarnă).

Depozitele ar trebui amenajate la fel ca și cele pentru apa amoniacală, adică cu posibilitatea saturării soluției cu amoniac lichid. În cealaltă alternativă, cînd se folosește o soluție cu o presiune mai mare de 1 at, procedeul de preparare este același, cu deosebire că se elimină saturarea în depozite. În acest caz, recipienții trebuie construiți la fel ca recipienții pentru presiune, ceea ce implică însă investiții și mai mari.

Concomitent cu experiențele practice de ordin tehnologic, s-au efectuat și studii cu privire la volumul investițiilor și la economiile ce pot fi realizate prin folosirea îngrășămintelor lichide.

Rezultatele acestor studii arată că pentru producerea anuală a 1 tonă *N* sînt necesare următoarele investiții (în mii

— pentru fabricarea azotului primar = amoniac	5 70 Kcs
— pentru fabricarea azotatului de amoniu 34 % *N*	8,415 Kcs
— pentru fabricarea amoniacului cu 35 % *N*	7 455 Kcs

Din compararea investițiilor totale pentru producerea, transportul, depozitarea și introducerea în sol a 1 tonă *N* anual, rezultă :

— pentru azotat de amoniu	8,715 Kcs
— pentru amoniac	12,825 Kcs
— pentru amoniac anhidru	14,6 Kcs
— pentru apă amoniacală	10,91 Kcs

Costurile pentru 1 tonă *N* conținută în produsele de îngrășăminte se ridică la :

— pentru azotat de amoniu	1,730 Kcs
— pentru amoniac	1,475 Kcs
— pentru amoniac anhidru	1,160 Kcs
— pentru apă amoniacală	1,160 Kcs

Cheltuielile de transport pentru 1 t N la îngrășămintele comparate diferă foarte mult. La considerarea lor din acest punct de vedere trebuie să se țină seama, pe lîngă greutatea proprie a produsului și de transportul vehiculului, aceasta în măsura în care acesta se înapoiază gol pentru a fi reumplut. Dacă se face comparație sub acest aspect, greutățile transportate pentru una tonă *N* la îngrășămintele comparate reprezintă :

	Azotat de amoniu	Amoniacați	Amoniac anhidru	Apă amoniacală
Transport pe calea ferată	3,80 t	6,32 t	4,56 t	10,80 t
Transport pe șosele	4,4 t	5,25 t	8,8 t	10,5 t

Centralizînd datele de mai sus, rezultă că costurile de transport, distribuţie, inclusiv amortizarea şi întreţinerea instalaţiilor de depozitare şi inclusiv costul produsului revin la:

— azotat de amoniu	1 800,4	Kcs
— amoniacaţi	1 868	Kcs
— amoniac anhidru	1 541	Kcs
— apă amoniacală	1 418	Kcs

Din aceste date reiese că folosirea apei amoniacale este cea mai avantajoasă. Diferenţa între amoniacul anhidru şi apa amoniacală nu este mare, iar la calcularea costurilor pentru 1 t *N*, inclusiv introducerea în sol, această diferenţă se micşorează şi mai mult.

Dacă se compară elementele care compun cifrele de mai sus, pentru fiecare produs în parte se constată că la amoniacul anhidru, aproape toate elementele au o valoare mai redusă decît la celelalte produse, cu excepţia amortizării şi întreţinerii instalaţiei de depozitare. Nivelul ridicat al acestui factor este nivelul compensat de avantajos al celorlalte elemente.

O analiză amănunţită a costurilor de investiţii pentru depozite a arătat drept cauză a unor costuri atît de ridicate, felul depozitării precum şi tipul recipienţilor necesari.

În prezent, în Cehoslovacia, se lucrează la elaborarea unei noi soluţii pentru depozitarea amoniacului, de la care se aşteaptă o reducere de cel puţin 50 % a cheltuielilor de amortizare şi întreţinere a instalaţiilor de depozitare. În acest caz costul amoniacului anhidru, inclusiv cheltuielile de transport, amortizare şi întreţinere a instalaţiilor de depozitare vor reveni la 1 360 Kcs per tona de *N*.

La apa amoniacală se poate realiza o reducere a cheltuielilor de transport, prin livrarea amoniacului anhidru la depozitele raionale, unde urmează să se prepare apa amoniacală. În acest caz, cheltuielile de transport se pot reduce cu 56 Kcs, iar costul total al apei amoniacale (inclusiv transportu. pe calea ferată, amortizarea şi întreţinerea instalaţiilor de depozitare) va scădea la 1362 Kcs per tona de *N*.

Apa amoniacală trebuie preparată din apă liberă de oxigen, deoarece în caz contrar are loc eroziunea, atît a instalaţie de depozitare, cît şi a utilajului agricol. Importanţa daunelor provocate de aceste coroziuni nu poate fi apreciată în prealabil.

Coroziunea, pe lîngă că micşorează durata de exploatare a instalaţiei de depozitare, influenţează în mod negativ operaţiile la folosirea apei amoniacale. S-a făcut propunerea de a se intercala în aparatura de distribuţie un filtru pentru separarea ruginii; totuşi, intercalarea acestui filtru nu poate împiedica astuparea orificiilor mici ale dispozitivului de dozare, fapt care duce inevitabil la distribuirea neuniformă a îngrăşămîntului pe sol. Făşiile de teren care nu primesc îngrăşămînt cu azot, determină un consum excesiv din celelalte îngrăşăminte.

În cazurile speciale în care există posibilitatea ca instalaţiile actuale să fie adaptate pentru îngrăşămînt lichid, reducîndu-se astfel investiţiile, calculaţia prezintă cu totul alt aspect. Acest lucru se constată mai ales la folosirea amoniacului anhidru, în măsura în care depozitele existente pot fi utilizate şi în măsura în care, în sezonul de tratare cu îngrăşăminte se obţin capacităţi mai mari prin faptul că se înlătură întreruperile de funcţionare. Cantităţile de amoniac anhidru, realizate pe această cale sînt foarte ieftine. De aceea în Cehoslovacia se urmăreşte ca în anii viitori să se folosească — în primul rînd — posibilităţile pentru obţinerea unui amoniac ieftin, indiferent de cantităţi.

În Cehoslovacia există convingerea că în modul acesta se va acumula experienţa necesară şi că ulterior, la generalizarea introducerii îngrăşămintelor lichide, va exista posibilitatea să se treacă la efectuarea investiţiilor. Hotărîrea dacă trebuie să se aleagă amoniacul anhidru sau apa amoniacală depinde de faptul dacă se va reuşi să se reducă într-o măsură importantă cheltuielile de investiţie pentru depozitarea amoniacului anhidru: de asemenea va trebui să se aprecieze din punct de vedere economic influenţa coroziunii provocată de apa amoniacală şi să se stabilească modul în care această coroziune poate fi limitată.

Prelucrare după conferinţa ţinută în ziua de 17 mai, 1957, la Consiliul Central A.S.I.T., de ing. V. Veselyi, proiectant principal pentru instalaţii de fabricare a azotului la Institutul Chimo-Proiect din R. Cehoslovacă.

A. STRECKEISEN: „*Das Nephelinsyenit Massiv von Ditro (Siebenburgen) I und II Teil.*

Edit. 1952 — Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitteilungen — Bd. 32 Heft. 2 — 1952; 1954 — Schweiz. Mineral. Petrogr. Mittellungen — Bd. 34 Heft 2 — 1954.

Prof. A. Streckeisen de la Berna prezintă în două volume (58 şi 73 = 131 pg. geologia şi mineralogia masivului sienitic de la Ditrău, lîngă Gheorghieni, rezultatul lucrărilor întreprinse între 1928—1935 cu studenţii Politehnicii din Bucureşti.

Problemele teoretice ştiinţifice ce ridică existenţa acestui masiv de sienite nefelinice de la Ditrău, vor fi discutate într-un al treilea volum, care va apare în curînd.

Semnalăm această lucrare geologică-mineralogică-chimică pentru consideraţia că în momentul de faţă Ministerul Industriei Chimice prin ICECHIM, avînd sarcina rezolvării industriale a producţiei de săruri de titan, zircon, etc. se află în contact direct şi permanent cu problemele ştiinţifice ale zăcămintelor aluvionare cu Ti şi Zr din regiunea citată.

După cum indică autorul acest masiv de sienite nefelinice *începe* a fi cunoscut în literatura universală de specialitate din anul 1833, prin francezul Lill de Lilienbach şi ulterior prin Boué, care dau primele indicaţiuni. Urmează apoi lucrările lui M. Ackner (1855), F. Herbich (1867), F. Haner (1860), Haidinger şi Breithanpt (1861), Cotta (1862), Haner-Steche (1863), A. Fleischer (1876), G. Tscharmesk (1862), Zirckell (1866), G. v. Roth (1876), Roth şi Rosenbusch (1877), F. Becke (1878), Th. Nicolau (1899), Sadescky (1899), V. Uhlig (1903), Berwerth (1905), M. Reinhardt (1911), B. Mauvitz (1909—1910, 1912, 1913, 1925), A. Vendel (1923, 1927), care fac cunoscut pretutindeni masivul sienitic de la Ditrău, introducînd chiar denumirea de „Ditroit" pentru sienitul respectiv.

Între 1925—1950 noi lucrări asupra acestui masiv sînt publicate de V. Ianovici, Streckeissen, Pantö, etc., din care cele mai importante sînt ale Prof. V. Ianovici (1931/1932), care studiază microscopic şi chimic rocele de la Ditrău (Vl. Orotva în special).

În 1941/1942 geologii unguri S. Pantö şi V. Foldvari s-au ocupat de asemeni de geologia regiunei, publicînd o serie de date.

Studiul Prof. A. Streckeisen, prin amploarea sa şi prin numeroasele date chimice şi mineralogice ce conţine, cum şi prin hărţile geologice respective, se impune ca fiind unul din cele mai complete studii asupra acestui subiect, cunoscut şi discutat de peste 100 ani. Totuşi, ca şi alţi cercetători, nici A. Streckeisen nu a sesizat importanţa aluviunilor rezultate din desagregarea şi transportul mineralelor componente a sienitelor, fapt pus în evidenţă în ultimul timp. Aceste aluviuni vor constitui probabil o bază de materii prime pentru viitoare industrie chimică producătoare de noi elemente.

AL XXX-LEA CONGRES INTERNAȚIONAL DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

Congresele internaționale anuale ale Societății de Chimie Industrială au intrat în tradiția manifestărilor publice de interes general pentru toți chimiștii. Reamintim că ultimul congres anual s-a ținut la Paris în toamna anului trecut, iar în acest an se ține cel de al XXX-lea Congres internațional de chimie industrială la Atena între 17 și 24 septembrie 1957.

Congresul va fi prezidat de François Boudart și organizat de către Uniunea chimiștilor greci. In congres se va lucra în 20 de secțiuni de specialitate și anume:

Secțiunea I. Chimie analitică, macro-analize, micro-analize, utilaj de laborator.

Secțiunea II. Geniu chimic. Inzestrarea și amenajarea uzinei, încălzire, luminat, lubrefiere, producția și aplicațiile frigului.

Secțiunea III. Ape: tratarea apelor potabile și a apelor industriale. Epurarea apelor reziduale.

Secțiunea IV. Higienă urbană, industrială și domestică. Boli și accidente profesionale. Protecița contra gazelor.

Secțiunea V. Combustibili lichizi, solizi și gazoși.

Secțiunea VI. Chimia industrială a energiei nucleare.

Secțiunea VII. Minereuri. Metalurgie, siderurgie, metale neferoase, metale prețioase, electro-metalurgie.

Secțiunea VIII. Industrii chimice minerale. Electrochimie, îngrășăminte chimice, fabricațiuni diverse: gel de silice, cărbune activ, catalizatori etc. Pământuri rare. Corpi radioactivi.

Secțiunea IX. Var, ciment, ipsos, asfalt, bitumuri, gudroane. Materiale de construcții. Materiale rutiere. Sticlărie. Ceramică. Emailuri. Cărămizi. Țigle. Refractare.

Secțiunea X. Produși organici industriali. Materii colorante. Produși farmaceutici, minerali și organici. Industrii fotografice. Pulberi și explozivi.

Secțiunea XI. Materii grase. Săpunuri. Detergenți. Ceruri. Esențe și parfumuri. Cosmetice.

Secțiunea XII. Rășini naturale și artificiale. Plastice. Cauciuc și elastomeri de sinteză.

Secțiunea XIII. Lacuri și vopsele. Pigmenți și cerneluri.

Secțiunea XIV. Celuloză, hîrtie.

Secțiunea XV. Textile naturale și artificiale. Albitorie. Vopsitorie. Imprimare și apretură.

Secțiunea XVI. Extracte tinctoriale și tanante. Industria tăbăcăriei. Cleiuri.

Secțiunea XVII. Industria zahărului, glucozei și amidonului. Industrii fermentative. Industria berei. Oenologie. Distilerii și industria oțetului.

Secțiunea XVIII. Produse alimentare. Brutărie. Industria laptelui. Industria conservelor. Sucuri de fructe.

Secțiunea XIX. Tehnologia chimică agricolă. Soluri, fertilizanți, insecticide, fungicide. Herbicide. Zootehnie.

Secțiunea XX. Istoria chimiei. Organizarea științifică (învățămînt și cercetări). Organizarea industrială. Organizarea comercială. Organizarea socială. Legislație. Debușeuri. Producție și consumație. Transporturi și vamale.

În cadrul acestui congres se vor dezbate în sensiuni plenare, următoarele probleme:

— Aspectele chimice ale energiei solare.

— Încălzirea și răcirea locuințelor cu energie solară.

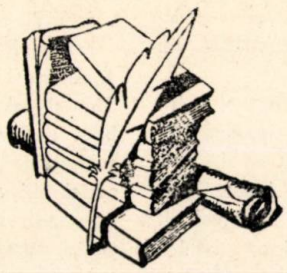
În afară de acestea, în cadrul secțiunilor se vor prezenta numeroase referate, dintre care desprindem:

— topirea electrică a minereurilor de fier;

— dezvoltări recente în utilizarea elementelor radioactive și a radiațiilor;

— desalarea apei de mare;

— produse chimice fabricate din petrol; dezvoltări recente.



Országos Műszaki Könyvtár BUDAPEST

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 3.07.30.

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 și 3.07.30. Administrația și Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 071012 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, București. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual.
Prețul unui exemplar 5 lei.

Nomograma pentru determinarea concentrației unui amestec binar

(valabilă pentru un kg. sau un litru amestec)

Formule de calcul :

$$A \times a + B \times b = 1 \times c$$

$$A \times B = 1$$

$$a \times b = 100$$

în care :

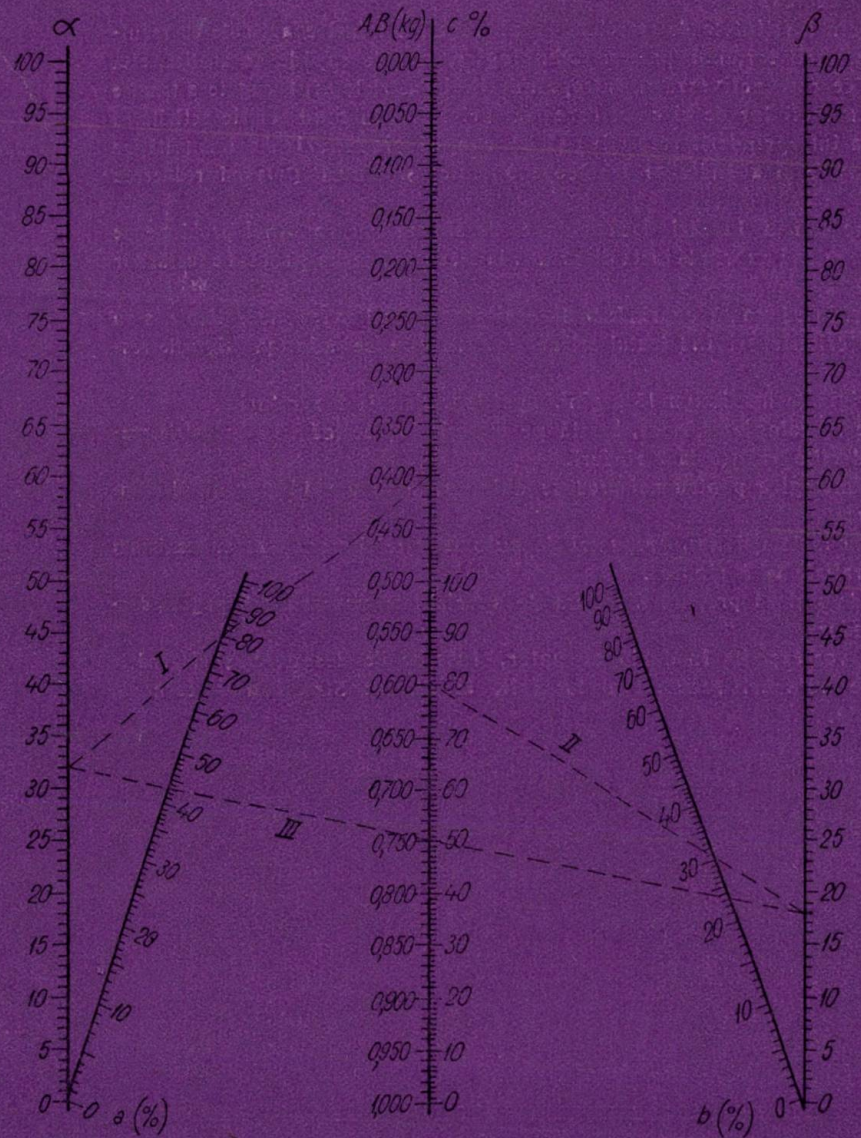
A este cantitatea de component A, în kg sau litri

B — cantitatea de component B, în kg sau litri

a — concentrația componentului A în %

b — concentrația componentului B, în %

c — concentrația amestecului în %



Exemplu:

Se amestecă 0,400 kg H_2SO_4 80% cu 0,600 kg H_2SO_4 30%.

Se unește punctul 0,400 de pe scala comună A, B cu punctul 80 de pe scala a. Dreapta I formată intersectează dreapta α în punctul 32. Apoi se trasează dreapta II unind punctul 0,600 de pe scala β comună A, B cu punctul 30 de pe scala b. Această dreaptă intersectează scala în punctul 18. Unind acest punct cu punctul 32 de pe scala α se obține dreapta III care intersectează scala c în punctul 50. Deci concentrația amestecului final este 50%.

C. 1358 Intreprinderea Poligrafică 3 — București R.P.R.

Lei 5

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

KAT
Centrul de Documentare Tehnică
BUCUREȘTI
ОБМЕН - CSERE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - СМЕНА

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI
ȘI AL ASOCIAȚIEI ȘTIINȚIFICE A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

10

100 ANI DE INDUSTRIE PETROLIERĂ

Könyvtár
MAFIOK

1957

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 10 OCTOMBRIE 1957

SUMAR

Pag.

*** : Un veac de industrie petrolieră 623

I. V. Nicolescu, A. Popescu şi *Al. Papia* : Procedeu pentru prelucrarea catalitică complexă a benzinei, cu obţinerea concomitentă a hidrocarburilor aromatice pure, a benzinei octanice şi a ciclohexanului (complexforming). 625

I. V. Robu şi *V. Bjolla* : Studiul teoretic al demetanizării la presiune mijlocie şi proiectarea unei coloane de demetanizare a gazelor cracate. 633

I. Gavăt : Cauciuc din etilenă 640

F. Gotthard : Separarea ciclohexanului din benzine, prin rectificare 641

St. Anastasiu : Detergenţi şi alţi agenţi activi de suprafaţă din petrol 650

A. Stan : Procedeu nou pentru fabricarea negrului de fum de furnal din gaz metan şi hidrocarburi lichide 654

I. Diaconescu, St. Aldescu şi *N. Pantea* : Catalizatori de dehidrogenare a butanului la butadienă 657

T. Altenliu şi *I. Boeşan* : Instalaţia experimentală pentru prepararea butadienei din butan 661

V. Mitrofanovici : Stadiul actual al tehnicii mondiale în chimizarea gazului metan . . . 664

C. Taran şi „Cercul ştiinţific" anul IV I.P.G. : Studiul unui nou procedeu de obţinere a alcoolului butilic secundar anhidru din soluţii apoase. 671

DOCUMENTARE 673

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 678

INDICI TEHNICO-ECONOMICI 681

★

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **St. Lupan,** redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Berat,** prof. dr. ing. **E. Bratu** — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuş** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu,** acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. şi laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

* * * 100 лет нефтяной промышленности 623

И. В. Николеску, А. Попеску и А. Папия: Процесс комплексной каталитической переработки бензина с одновременным получением чистых ароматических углеводородов, октанового бензина и циклогексана 625

И. В. Робу и В. Бжолла: Теоретическое исследование деметанизации при среднем давлении и проектирование новой колонны для деметанизации крекинговых газов . . 633

И. Гават: Каучук из этилена 640

Ф. Готтард: Отделение циклогексана из бензина путем ректификации 644

Ш. Атанасиу: Моющие и другие поверхностно-активные вещества из нефти . 650

А. Стан: Новый способ производства сажи из газа метана и жидких углеводородов . 654

И. Диаконеску, С. Алдеску и И. Боешан: Экспериментальная установка для приготовления бутадиена из бутана 657

Т. Алтенлиу и И. Боешан: Экспериментальная установка для получения бутадиена из бутана 661

В. Митрофанович: Существующее положение в мировой технике в области химизации газа метана 664

К. Таран и „Научный Кружок" IV курса Института нефти и газа: Исследование нового способа получения безводного вторичного бутилового спирта из водных растворов 670

ДОКУМЕНТАЦИЯ 673

ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 678

ТЕХНИКО - ЭКОНОМИЧИЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛ 681

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

***: Ein Jahrhundert Erdöl industrie. . . 623

I. V. Nicolescu, A. Popescu und *Al. Papia*: Komplexes katalytisches Verfahren zur Verarbeitung von Benzin in reine aromatische Kohlenwasserstoffe, Oktanbenzin und Cyklohexan 625

I. V. Robu und *V. Bjolla*: Theoretisches Studium der Entmethanisierung unter mittlerem Druck und Projektierung einer Entmethanisierungskolonne für Cracking-Gase 633

I. Gavăt: Kautschuk aus Aethylen. 640

F. Gotthard: Trennung von Cyklohexan aus Benzin durch Rektifizierung 644

St. Anastasiu: Waschmittel und andere oberflächenaktive Mittel aus Erdöl 650

A. Stan: Ein neues Verfahren zur Herstellung von Russ aus Methan und flüssigen Kohlenwasserstoffen 654

I. Diaconescu, St. Aldescu und *N. Pantea*: Dehydrogenierungskatalysatoren für Butadien aus Butan 657

T. Altenliu und *I. Boeşan*: Versuchsanlage für die Herstellung von Butadien aus Butan. . . . 661

V. Mitrofanovici: Der heutige Stand der Welttechnik bezüglich der Chemisierung des Methangases 664

C. Taran und der „Wissenschaftliche Kreis" des IV. Jahrgangs des Forschungsinstitutes für Petroleum und Gase: Studium einer neuen Herstellungsmethode des sekundären Butanols aus wässerigen Lösungen 670

DOKUMENTATION. 673

WIRTSCFATLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT. . . 678

TEHNISCH-ÖKONOMISCHE KENNZIFFERN 681

SOMMAIRE

Page

***: Un siècle d'industrie pétrolière 623

I. V. Nicolescu, A. Popescu et *Al. Papia*: Procédé pour le traitement catalytique complexe de la benzine avec l'obtention concomitente des hydrocarbures aromatiques pures, de la benzine octanique et du ciclohexane 625

I. V. Robu et *V. Bjolla*: Étude théorétique de la déméthanisation des gas de craquage. . . . 633

I. Gavăt: Caoutchouc à partir de l'éthylène . . 640

F. Gotthard: Séparation du cyclohexane de la bezine par réctification. 644

St. Anastasiu: Détergents et autres agents tensioactifs à partir du pétrole 650

A. Stan: Un nouveau procédé pour la fabrication du noir de fumée à partir du méthane et des hidrocarbures liquides 654

I. Diaconescu, St. Aldescu et *N. Pantea*: Catalyseurs de déhydrogénation pour l'obtention du butadiène à partir du butane 657

T. Altenliu et *I. Boeşan*: Installation expérimentelle pour l'obtention du butadiène à partir du butane 661

V. Mitrofanovici: Stade actuel de la technique mondiale dans la chimisation du méthane. . 664

C. Taran et le „Cercle scientifique" de l'année IV de l'Institut du pétrole et des gas: Étude d'une nouvelle méthode d'obtention de l'alcohole butilyique secondaire anhidre des solutions diluées 670

DOCUMENTATION 673

NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 678

INDICES TEHNICO-ÉCONOMIQUES 681

SUMMARY

Page

***: A century of petroleumindustry 623

I. V. Nicolescu, A. Popescu and *Al. Papia*: Process for complex catalytic treatment of benzine with simultaneous obtention of pure aromatic hydrocarbures, octanic benzine and cyclohexane 625

I. V. Robu and *V. Bjolla*: Theoretic study of demethanisation under average pressure and projection of a demethanisation column for cracking gases 633

I. Gavăt: Rubber from ethylene 640

F. Gotthard: Separation of cyclohexane from benzine by rectification 644

St. Atanasiu: Detersives and other surface active agents from petroleum 650

A. Stan: A new process for the manufacture of furnace carbon black from methane and liquid hydrocarbures 654

I. Diaconescu, St. Aldescu and *N. Pantea*: Dehydrogenonati catalysts for butadiene from butane 657

T. Altenliu and *I. Boeşan*: Testing plant for the obtention of butadiene from butane. 661

V. Mitrofanovici: Actual stage of the technique in metan gas chemisation 664

C. Taran and „Scientific circle" IV term of the petroleum and gas Institute: Study of a new method for obtaining anhydrous secondary butanol from diluated solutions 670

DOCUMENTATION 673

ECONOMIC AND INDUSTRIAL INFORMATIONS FROM THE WHOLE WORLD . . 678

TECHNICAL AND ECONOMIC INDEXES . . 681

И. В. Николеску, А. Попеску и А. Папия: Процесс комплексной каталитической переработки бензина с одновременным получением чистых ароматических углеводородов, октанового бензина и циклогексана.

Излагается новый метод каталитической ароматизации бензина с одновременным получением в единой технологической схеме: бензола, толуола, ксилолов, октанового бензина и циклогексана.

Таким образом достигается комплексное и полное использование бензина с интервалом кипения 65—195°С.

Применяются катализаторы $Pt\text{-}Al_2O_3$ и $Ni\text{-}SiO_2$ с 56% Ni.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
547.53:66 095.252.7

И. В. Робу и В. Бжолла: Теоретическое исследование деметанизации при среднем давлении и проектирование новой колонны для деметанизации крекинговых газов.

В статье приводятся принципы расчета и технологическое проектирование системы деметанизации. Метод основан на применении способа деметанизации при соответствующем изменении параметров абсорбционно-фракционирующего процесса в двойной колонне. Учитывая что технологический режим и установки, аналогичны теми имеющихся на нефтеперегонных заводах, данный способ представляет практический интерес в целях получения этилена из крекинговых газов.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
66.074.38:66.092.14:547.313.2

И. Гават: Каучук из этилена.

Создание оптимальных условий получения этилена из нефтяных газов или фракций по низкой себестоимости дает возможность производства каучука полимерного или сополимерного типа, из олефинов C_2 и C_3 со свойствами, аналогичными или качественно превосходящими естественный каучук. Среди рассматриваемых видов каучука отмечаются: полиэтилен (сульфохлорированный полипропилен), полиизопрен, бутадиен-стиреновый каучук.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
678.771.22/26:547.313.2

Ф. Готтард: Отделение циклогексана из бензина путем ректификации.

Описываются условия, допускающие отделение циклогексана из бензина посредством ректификации, а также способ предвидения выхода циклогексана по составу сырья. Удаление основной примеси, 2,4 — диметилпентана, из фракции 80°—82°С обусловлено содержанием бензола во фракции 72°—82°С, что подтверждается также экспериментальным путем.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
66 062.222.6:665.521.2

Ст. Анастасиу: Моющие и другие поверхностно-активные вещества из нефти.

Дается обзор различных продуктов, вырабатываемых в мировом масштабе нефте-химической промышленностью, причем особое внимание уделяется достижениям румынских исследователей в данной области. Указывается на обширные возможности развития этой промышленной отрасли в РНР в связи с наличием сырья и нынешним состоянием исследований.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
66.063.51:665.5

А. Стан: Новый способ производства сажи из метана и жидких углеводоврдово.

Учитывая более высокое содержание углерода в тяжелых углеводородах, а также их более благоприятную теплотехническую характеристику, рассматривается вопрос их применения вместо метана на производстве сажи.

Существующие установки, действующие на метане, могут быть легко приспособлены для применения комплексного способа, что ведет к 2—3-кратному повышению производительности установки; таким образом, применение этих дорогих углеводородов для производства сажи целесообразно и с экономической точки зрения.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
661.666 4

И. Диаконеску, Ш. Алдеску и Н. Пантя: Катализаторы дегидрогенизации метана для получения бутадиена из битана.

В статье дается описание результатов, достигнутых в лаборатории Института «Петрохим» по исследованию бутадиена, в области приготовления и испытания ряда катализаторов, необходимых для производства бутадиена из бутана двухфазной гидрогенизацией в неподвижном слое.

Описывается метод приготовления и приводятся технологические показатели катализатора, приготовленного на основе местного гидратированного глинозема, а также два других катализатора, воспроизведенных в лаборатории и испытанных с положительными результатами при дегидрогенизации олефинов.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
66.094.187.3:547.21:547 313.

Т. Алтенлиу и И. Боешан: Экспериментальная установка для цолученияя бутадиена из бутана.

Авторы дают краткое описание технологической схемы экспериментальной установки, сконструированной Институтом переработки и химизации нефти.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
661.715.315:547.214

I. V. Nicolescu, A. Popescu et Al. Papia: **Procédé pour le traitement catalytique complexe de la benzine avec l'obtention concomitente des hydrocarbures aromatiques pures, de la benzine octanique et du cyclohexane (Complexforming).**

Les auteurs présentent un procédé d'aromatisation catalityque de la benzine pour l'obtention concomitente du : benzène, toluène, xilène, de la benzine octanique et du cyclohexane.

On réalise une valorification complèxe et intégrale de la benzine avec limite de distillation 65—195°C.

On utilise des catalyseurs de $Pt\text{-}Al_2O_3$ et $Ni\text{-}SiO_2$ avec 56 % Ni.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
547,53:66.095 252 7

. V. Robu et V. Bjolla: **Etude théoretique de la déméthanisation à pression moyenne et projection d'une colonne de déméthanisation des gas de craquage.**

L'article présente les principes de calcul et la projection technologique d'un système de déméthanisation. La méthode provient de l'extension du procès de déméthanisation par la modification conforme des paramètres du procès d'absorbtion-fractionnement en double colonne. Le régime technologique et les installations necessaires étant identiques à ceux des raffineries, le procédé présente un interès pratique pour la fabrication de l'éthylène à partir des gas de caquage.

Revista de Chimie, VIII, (1947) nr. 10 (octombrie)
66.074.38:66.092 14:547.313.2

I. Gavăt: **Caoutchouc à parti de l'éthylène.**

En trouvant les condition optimales de production à bas prix de l'éthylène à partir des gas ou des fractions pétrolières, il apparait possible de fabriquer des caoutchoucs du type polymer ou copolymer, en utilisant les oléfines C_2 ou C_3. Ces caoutchoucs, en espèce : la polyéthylène, la polypropylène sulfochlorurée, le polyizoprène et le caoutchouc butadiène-styrène ont des propriétés pareilles ou supérieures à celles du produit naturel.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
678.771.22/26.547.313.2

F. Gotthard: **Séparation du cyclohexane de la benzine par rectification.**

On éxpose les conditions de la séparation du cyclohexane de la benzine par réctification et le mode de déterminer par avance le rendement en cyclohexane, en conaissant la composition de la matière première. L'élimination de l'impurité principale — le 2,4-dimethylpentane — de la fraction de 80—82°C est conditionnée par le contenu en benzol de la fraction 72—82°C, ce qui a été verifié par voie experimentelle.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
66.062.222.6:665.521.2

St. Anastasiu: **Détergents et autres agents tensioactifs à partir du pétrole.**

On présente les divers types de produits de l'industrie pétrochimique mondiale, en soulignant les résultats des recherches scientifiques dans ce domaine dans la R.P.R. L'auteur relève les grandes possibilités de développement de cette industrie en Roumanie, grâce aux disponibilités de matières premières et à l'état actuel des recherches.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
66.063.52:665.5

A. Stan: **Un nouveau procédé pour la fabrication du noir de fumée à partir du gas méthane et des hidrocarbures liquides.**

Grâce à leur teneur élevée en charbon et à leur meilleures charactéristiques termotechniques, les hidrocarbures lourdes s'imposent dans la fabrication du noir de fumée à la place du gas méthane.

Les installations existentes qui fonctionnent avec du méthane, peuvent être facilement adaptées au procédé mixte avec une augmentation de la productivité de 2—300 %. Ainsi, l'utilisation de ces hidrocarbures chères pour l'obtention du noir de fumée est facilitée aussi du point de vue économique.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
661.666.4

I. Diaconescu, St. Aldescu et N. Pantea: **Catalyseurs de déhydrogénation pour l'obtention du butadiène à partir du butane.**

L'article présente les résultats obtenus dans le laboratoire de butadiène de l'Institut pétrochimique en ce qui concerne la préparation et l'expérimentation de certains catalyseurs pour la déhidrogénation du butane en butadiène en deux phases, dans un lit fixe.

On décrit la méthode de préparation et les indèxes de travail pour un catalyseur à base d'alumine hydratée, indigène, ainsi que pour deux types de catalyseurs expérimentés avec des bons résultats dans ce laboratoire.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
66.094.187 3:547.21:547.313

T. Altenliu et I. Boeşan: **Installation expérimentelle pour l'obtention de butadiène à partir du butane.**

L'article donne une courte description du schéma technologique utilisé dans l'instalation expérimentelle, construite à l'Institut de recherches pétrochimiques.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
661.715.315:547.214

I. V. Nicolescu, A. Popescu und Al. Papia: **Komplexes katalytisches Verfahren zur Verarbeitung von Benzin in reine aromatische Kohlenwasserstoffe, Oktanbenzin und Cyclohexan.**

Die Verfasser beschreiben ein Verfahren in welchem durch katalytische Aromatisierung von Benzin, gleichzeitig Benzol, Toluol, Oktanbenzin und Cyclohexan erhalten wurden.

Auf diese Weise ist eine komplexe Verwertung des Benzins im Destillationsgebiet von 65—195°C ermöglicht.

Es wurden $Pt\text{-}Al_2O_3$ und $Ni\text{-}SiO_2$-Katalysatoren mit 56 % Ni benützt.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
547.53:66.095.252.7

I. V. Robu und V. Bjolla: **Theoretiches Studium der Entmethanisierung unter mittlerem Druck und Projektierung einer Entmethanisierungskolonne für Cracking-Gase.**

Der Artikel enthält die Berechnungsprinzipien und die technologische Projektierung eines Entmethanisierungssystems. Die Methode ergab sich bei der Erweitung des Entmethanisierungsverfahrens durch entsprechende Umgestaltung der Parameter des Absorbtions-Fraktionierungsprozesses in einer doppelten Kolonne. Da die technologischen Bedingungen und die nötigen Anlagen den in den Raffinerien üblichen gleichkommen, hat das Verfahren praktische Bedeutung für die Herstellung von Aethylen aus Cracking—Gasen.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
66.074.38:66.092.14:547.313.2

I. Gavăt: **Kautschuk aus Aethylen.**

Durch Ermittlung der optimalen Bedingungen für die billige Erzeugung von Aethylen aus Gasen oder Erdölfraktionen, wird die Herstellung von Kautschuk des polymeren oder kopolymeren Typus aus Olefinen C_2 und C_3 ermöglicht, und zwar : Polyäthylen, sulfochloriertes Polypropylen, Polyisopren und Butadien-Styrolkautschuk, deren Eigenschaften denjenigen des natürlichen Kautschuks gleichen oder sogar übertreffen.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
678.771.22/26:547.313.2

F. Gotthard: **Trennung von Cyclohexan aus Benzin durch Rektifikation.**

In diesem Artikel sind die Bedingungen angegeben in denen die Trennung des Cyclohexans aus Benzin durch Rektifikation möglich ist und die Weise in der man die Ausbeuten an Cyclohexan aus der Analyse des Rohstoffes vorausbestimmen kann. Die Entfernung der wichtigsten Verunreinigung, des 2,4 — Dimethylpentans, aus der 80—82°C Fraktion ist durch der in der 72—82°C Fraktion anwesenden Benzolmenge bedingt, was auch auf experimentellem Wege bestätigt wurde.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
66.062.222.6:665-521.2

St. Anastasiu: **Waschmittel und andere oberflächenaktive Mittel aus Erdöl.**

Es werden die verschiedenen, von der petrochemischen Weltindustrie erzeugten Produkte, aufgezählt mit besonderem Hinweis auf die Leistungen der rumänischen Forscher auf diesem Gebiet.

Der Verfasser deutet auf die grossen Möglichkeiten zur Entwicklung dieses Industriezweiges in der R.V.R., die auf den Rohstoffbestand und auf den gegenwärtigen Stand der Forschungsergebnisse beruhen, hin.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
66.063.52:665.5

A. Stan: **Ein neues Verfahren für die Herstellung von Russ aus Methan und flüssigen Kohlenwasserstoffen.**

Auf Grund ihres erhöhten Kohlenstoffgehaltes und der günstigeren wärmetechnischen Charakteristiken, bewähren sich die schweren Kohlenwasserstoffe anstatt des Methans in der Technologie des Russes.

Die bestehenden Anlagen, die mit Methan arbeiten, können leicht dem neuen Verfahren angepasst werden und zwar unter 200—300 %-ger Erhöhung der Produktivität, so dass die Verwendung dieser teuren Kohlenwasserstoffe zur Erzeugung von Russ auch vom wirtschaftlichen Standpunkt möglich ist.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
661.666.4

I. Diaconescu, St. Aldescu und N. Pantea: **Dehydrierungskatalysatoren für Butadien aus Butan.**

Im Artikel werden Ergebnisse des Butadienlaboratoriums aus dem petrochemischen Institut betreffend Herstellung und Experimentierung einiger Katalysatoren für die Erzeugung von Butadien aus Butan in zwei Stufen und unbeweglicher Schicht angegeben.

Die Verfasser beschreiben die Herstellungsmethode und die Arbeitsindexe eines aus rumänischen Tonerdehydrat bereiteten Katalysators, als auch zweier Typen von Katalysatoren, die mit guten Ergebnissen bei der Olefinenhydrierung erprobt wurden.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
66.094.187.3:547.21:547.313

T. Altenliu und I. Boeşan: **Versuchsanlage für die Herstellung von Butadien aus Butan.**

Die Verfasser geben eine kurze Beschreibung des technologischen Schemas der Versuchsanlage, die im petrochemischen Institut errichtet wurde.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
661.715.315:547.214

I. V. Nicolescu, A. Popescu and Al. Papia: **Process for complex catalytic treatment of benzine with simultaneous obtention of pure aromatic hydrocarbures, octanic benzine and cyclohexane.**

A process for catalytic aromatisation of benzine, with simultaneous obtention of benzene, toluene, octanic benzine and cyclohexane is described, wich makes possible the complex and integral utilisation of benzine in the boiling interval of 65 — 195°C.

The authors utilised $Pt\text{-}Al_2O_3$ and $Ni\text{-}SiO_2$ catalysts with 56 % Ni.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie
547.53:66.095.252.7

I. V. Robu and V. Bjolla: **Theoretic study of demethanisation under average pressure and projection of a demethanisation colonne for cracking gases.**

The authors presents the calculation principles and the technological projection of a demethanisation system. The method results from the extensing of the demethanisation method by changing the parameters of the absorbtion-fractionating process in the double colonne.

As the technological conditions and the necessary apparatus are identical to those used in refineries, the process is interesting from the practical point of view in order to obtain ethylene from cracking gases.

Revista de Chimie. VIII, (1957) nr. 10 (octomblie)
66.074.38:66.092.14:547.313.2

I. Gavăt: **Rubber from ethylene.**

By finding the optimum conditions for the low cost obtention of ethylene from gases or petroleum fractions, the manufacture of rubber of the polymer or copolymer type, with the same or better properties than natural rubber, becames possible. The author mentioned the polythylene, the sulfochlorinated polipropylene, the poliizoprene and the butadiene-styrene rubber.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
678.771.22/26:547.313.2

F. Gotthard: **Separation of cyclohexane from benzine by rectification.**

The conditions in which separation of cyclohexane from benzine by rectification becomes possible and the method to foresee the cyclohexane yield from the composition of the raw material are exposed.

The elimination of the chief impurity — the 2,4-dimethylpentane — from the 80—82°C fraction depends on the content of benzine of the 72—82°C fraction; this fact was experimentally proved.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
66.062.222.6:665.521.2

St. Anastasiu: **Detersives and other surface active agents from petroleum.**

Different types of products, obtained in the world petrochemical industries are enumerated, underlining the contribution of rumanian research in this field.

The author showes the great possibilities of development for this industry in the R.P.R., owing to the disponable raw materials and the actual stadium of research.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
66.063.52:665.5

A. Stan: **A new process for the manufacture of furnace carbon black from methane and liquid hydrocarbures.**

By their high grade content of carbon and the more favorable termotechnical characteristics, the heavy hydrocarbures imposed in the technology of carbon black upon the methane.

The existing plants, based on methane gas, can be readily adapted to the mixed method with a simultaneous increase of the productivity of 200—300 %, so that from the economic point of view, these expensive hydrocarbures can be utilised in the manufacture of furnace carbon black.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
661.666.4

I. Diaconescu, St. Aldescu and N. Pantea: **Dehydrogenation catalysts for butadiene from butane.**

The article presents the results obtained in the butadiene laboratory of the Petrochemical Institute in the preparation and experimentation of catalysts for butadiene from butane by dehydrogenation in two stades in a fixed layer.

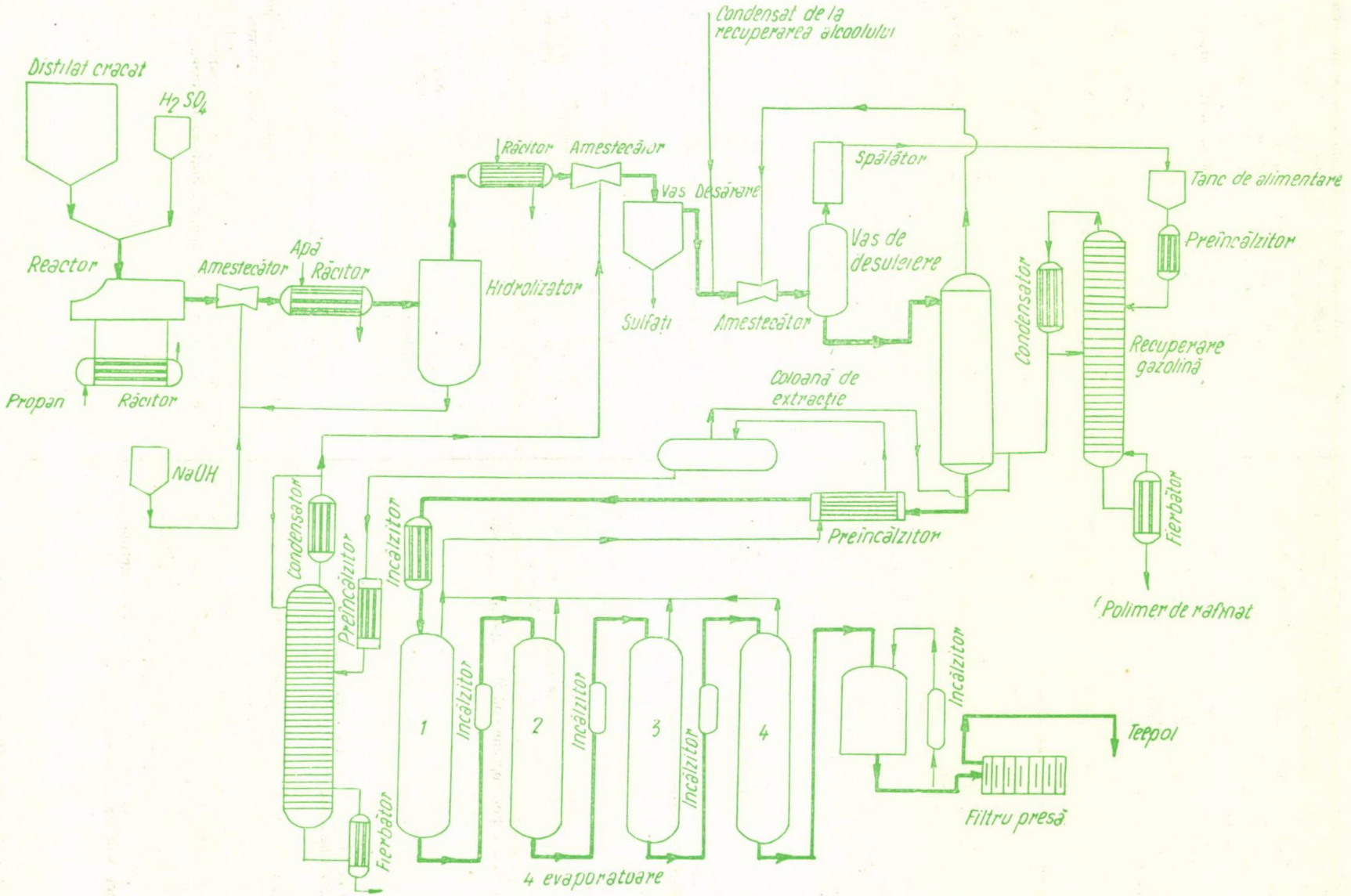
The authors describe the method of obtention and technological indexes of a catalyst based on indigenous hidrated alumina, as well as two other types of catalysts, prepared and proved with good results in the dehydrogenation of olefines.

Revista de Chimie, VIII, (1257) nr. 10 (octombrie)
66.094 187.3:547.21:547.313

T. Altenliu and I. Boeşan: **Testing plant for the obtention of butadiene from butane.**

The authors give a short description of the technology of butadiene from butane, in the testing plant, built at the Petrochemical Institute of Research.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 10 (octombrie)
661.715.315:547.214



SCHEMA DE FABRICARE A ALCOOLILOR SECUNDARI SULFATAȚI (TEEPOL) PORNIND DE LA OLEFINE DE PETROL

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII NR. 10 OCTOMBRIE 1957

UN VEAC DE INDUSTRIE PETROLIERĂ

Statisticile mondiale ale producției de țiței încep cu cele 282 t produse de Romînia în anul 1857, an care marchează începuturile industriei petroliere. Numai în 1859 apar în statistici și alte țări producătoare.

In 1855, Th. Mehedințeanu face primele încercări de distilare sistematice, după sfaturile prof. Mihai Alexe, în alambicul farmacistului Hege și pe baza datelor experimentale, începe în 1856, construirea distileriei din Ritov, lîngă Ploești, pusă în funcțiune în anul 1857. Cu petrolul lampant obținut aici se iluminează Bucureștiul, care este astfel primul oraș din lume luminat cu petrol lampant.

Aniversăm deci în acest an un veac de la prima distilerie industrială de țiței și iluminatul cu petrol al Bucureștiului, care marchează nu numai începutul industriei noastre petroliere, dar și începutul industriei petroliere mondiale. Se mai împlinesc 380 de ani de la primul zapis care dă dreptate fîntînarilor de la Păcureții Prahovei contra călugărilor greci de la Mănăstirea Sinaia, recunoscînd că: „moșnenii fîntînari au stăpînit din străbuni, bunici și tați domeniul" scoțînd și vînzînd păcura, ceea ce arată vechimea acestor exploatări primitive cu gropoae, puțuri și burdufe, la noi în țară.

Încă din 1840 se făcea o distilare rudimentară a țițeiului în instalații asemănătoare cazanelor țărănești de țuică la Lucăcești.

In Moldova, Dimitrie Cantemir arăta acum 240 ani în a sa „Descriptio Moldaviae" că „pe Tazlăul Sărat, nu departe de satul Măinești, în ținutul Bacăului, țîșnește dintr-un izvor fierbinte o rășină minerală, un fel de bitumen amestecat cu apă, cu care țăranii noștri ung roțile carelor. Locuitorii îi zic păcură" etc., nume care derivă de la pix-picula, adică smoală, rășină, iar țiței de la latinescul țitia-zer de lapte, nume dat de către ciobanii care cutreerau cărările munților, datorită culorii lăptoase a emulsiei de țiței cu apă.

Acum 120 de ani, în 1837, învățatul rus Anatol Damidef depune un raport asupra cercetărilor începute încă din 1813 asupra geologiei Carpaților și arată că fîntînarii scoteau manual pînă la 80 kg țiței zilnic din puțurile de petrol.

Acum 70 de ani, în 1887, Cobălcescu ține discursul de recepție la Academie „Despre origina și despre zăcămintele petrolului în Carpați". Un an mai tîrziu, pe baza indicațiilor sale, producția se întreiește.

Și în fine, se împlinesc 50 de ani din 1907 cînd s-a pus în funcțiune prima rafinărie cu distilare continuă (Cîmpinița) și a avut loc în București al treilea Congres internațional al petrolului, în septembrie 1907. Încetează epoca petrolului lampant și începe era benzinei și a motoarelor cu explozie.

Președintele celui de al treilea Congres internațional al petrolului este ing. Anghel Saligny, președintele Academiei de Științe, iar vice președinți prof. Ludovic Mrazec și dr. Lazăr Edeleanu.

Era natural ca această mare bogăție a țării să antreneze oamenii de știință romîni la o serie de cercetări care să lămurească constituția țițeiului și metodele de valorificare.

Astfel, Petru Poni începe să publice rezultatele cercetărilor sale asupra compoziției chimice a petrolurilor romînești în 1900 identificînd diverse hidrocarburi și dovedind că în gazele de sondă nu se găsesc hidrocarburi olefinice așa cum se credea. In urma studiilor publicate în acest domeniu, Petru Poni este ales în 1908, președintele Comisiei Naționale Romîne a Petrolului.

Dr. C. Istrati, împreună cu Saligny studiază compoziția țițeiurilor din țară, publicînd primele rezultate în 1891 și analizează ozocherita de la Valea lui Tudor (Slănicul Moldovei), pe care o numește „ceară de Moldova". (1897).

Dr. Lazăr Edeleanu, directorul laboratorului de chimie al Institutului Geologic, întreprinde un studiu detailat asupra compoziției țițeiurilor romînești și începe, în 1900, studiul său asupra pirogenării fracțiunilor de țiței, care continuat de C. Petroni, S. Dulugea, C. Gane și E. Cazimir, duc la construirea a două uzine experimentale, la Comarnic și Bucureștii Noi, pentru fabricarea toluenului din petrol, în vederea obținerii trotilului în pragul primului război mondial.

In 1903 publică studiile începute în colaborare cu I. Tănăsescu și C. Petroni încă din 1898 asupra petrolului romînesc, iar la Congresul internațional al petrolului din 1907, prezintă împreună cu C. Gane, studiul asupra hidrocarburilor extrase din gudroane acide.

In domeniul prelucrării țițeiului, dr. L. Edeleanu a pus la punct procedeul de rafinare prin solvire selectivă cu bioxid de sulf lichid, care a fost generalizat în toată lumea sub numele de „procedeul Edeleanu" pentru obținerea uleiurilor lubrifiante de calitate.

Peste 40 de instalații industriale după acest procedeu rafinează peste 30 000 t produse zilnic în toată lumea.

Pentru meritele sale științifice, dr. Edeleanu este ales membru de onoare al Societății de Științe Naturale din Moscova (1910) și al Inst. of Petroleum Technologists din Londra și i se decerne medalia Redwood (1925).

C. Condrea studiază extragerea benzenului, toluenului și xilenilor cu bioxid de sulf lichid (1910) și studiile sale s-au aplicat la construirea instalației de benzen și toluen din benzinele romînești, la o rafinărie de la Ploești.

O serie de cercetători își iau teze de doctorat în străinătate, cu lucrări asupra petrolului romînesc.

Astfel, D. Frangopol studiază acizii naftenici din petrolul romînesc (München 1910); Ștefan Philippide studiază, sub conducerea lui Engler descompunerea uleiurilor minerale la încălzire sub presiune (Karslruhe 1914), unul din primele studii făcute asupra cracării termice alături de lucrarea lui I. Teodorini cu un subiect similar, (Berlin 1912), iar C. Petroni studiază produsele obținute prin pirogenarea petrolului brut de Buștenari (Geneva 1913), arătînd posibilitățile de aromatizare care vor fi aplicate mai tîrziu industrial.

Emil Severin face, sub conducerea prof. Engler, teza asupra formării catalitice a petrolului din materii grase și studiază dozarea hidrocarburilor aromatice și a cicloparafinelor cu ajutorul formolitelor.

In țară, Adrian Ostrogovich studiază țițeiul de la Hîrja (1912) și D. Rădulescu încearcă să obțină nitrobenzen și

trotil prin nitrarea fracţiunilor respective din benzinele aromatice din ţară (1915).

Institutul de Chimie Industrială din Bucureşti, încă de la înfiinţare (1920) şi-a axat activitatea de cercetare pe valorificarea chimică a bogăţiilor naturale ale ţării.

In 1938 apare un volum cuprinzînd cercetările ştiinţifice în domeniul petrolului, în care cele 484 pagini sînt împărţite în opt capitole, şi anume:

Cap. I, conţine 14 studii referitoare la compoziţia chimică a ţiţeiurilor romîneşti şi metodele propuse pentru analiza diverselor fracţiuni (N. Dănăilă, V. Stoenescu, A. V. Andrei, E. Melinescu, Th. Ionescu, R. Verona, I. Blum şi C. Fostiropol).

Cap. II conţine patru studii, datorite lui N. Dănăilă, V. Stoenescu, V. Zavergiu şi M. Boltuş-Goruneanu) privind fracţiunea de petrol lampant.

Cap. III şi IV conţin zece studii referitoare la uleiurile de transformator şi uleiurile de uns (N. Dănăilă, M. Boltuş-Goruneanu, I. Blum, T. Săndulescu, R. Verona, C. Fostiropol, N. Popescu, J. Cornea şi V. Niculescu).

Cap. V conţine trei studii referitoare la oxidarea chimică a parafinei (N. Dănăilă şi M. Boltuş-Goruneanu) şi de oxidare electrochimică (I. Atanasiu).

Cap. VI conţine două studii asupra păcurilor romîneşti (R. Verona şi C. Fostiropol).

Cap. VII conţine două studii asupra cerurilor de petrol (I. Blum şi M. Marinescu).

Cap. VIII conţine opt studii asupra diverselor valorificări petrochimice a ţiţeiului, şi anume: utilizarea hidrocarburilor aromatice din petrol (N. Dănăilă, N. Popa, V. N. Constantinescu şi A. Velculescu), asupra obţinerii etilenei prin cracare termică a fracţiunilor grele (C. N. Debie), nitrării electrolitice a hidrocarburilor aromatice (I. Atanasiu şi C. Belcot) şi obţinerea hidrogenului prin disocierea termică a fracţiunilor de petrol (N. Dănăilă şi Th. Piatkowski).

La catedra de Chimie organică a Universităţii din Bucureşti, se fac sub îndrumarea acad. prof. Costin D. Neniţescu, o serie de lucrări de doctorat, care atacă probleme de petrochimie. Astfel, în 1931, regretatul prof. C. N. Ionescu aduce noi contribuţii la cunoaşterea reacţiei Friedel-Crafts privind acţiunea halogen-derivaţiilor asupra cicloparafinelor în prezenţa $AlCl_3$ dovedind că cicloparafinele nu sînt inerte şi se pot condensa, iar clorurile acide sînt transformate în aldehidele sau cetonele respective.

I. P. Cantuniari studiază cîteva reacţii noi ale ciclopafinelor, ciclopentan, ciclohexan etc. conţinute şi în benzinele noastre, cu clorura de acetil, în prezenţă de $AlCl_3$.

La Şcoala Politehnică din Bucureşti se continuă astfel de lucrări, odată cu trecerea acad. prof. C. D. Neniţescu la catedra respectivă: Alex. Isopescu susţine teza asupra studiului hidrocarburilor aromatice din fracţiunea 160—260°C, izolînd derivaţii metilaţi ai benzenului şi naftalinei (1937); I. Irimescu studiază hidrocarburile solide din ţiţeiul parafinos (1938), Aurel Constantinescu distilă fracţiuni restrînse izolînd diverse hidrocarburi şi reuşind să obţină toluen de 95% puritate cu SO_2 lichid la temperaturi joase (1938).

Din benzina grea, Traian Volrap identifică o serie de acizi naftenici, cresoli şi xilenoli (1938).

O altă serie de lucrări privesc extragerea aromaticelor din benzine (V. Cerchez), bitumurile (V. Cerchez, E. Arion şi V. Niculescu), fabricarea nitrobenzenului şi a acidului benzoic pornind de la benzine (V. Cerchez), prepararea fenolilor şi a crezolilor din benzine (V. Cerchez şi A. Schnaper).

I. V. Nicolescu şi Al. Mironescu pun la punct un nou procedeu Sarmiza de fabricare a benzinelor aromatice cu cifră octanică mare, prin pirogenarea petrolului lampant la temperaturi ridicate.

La Institutul de Chimie tehnologică de la Iaşi apar lucrările lui C. Otin asupra asfaltului de la Matiţa (1921) reluate mai tîrziu cu S. Savenco şi ambii publică în 1939 rezultatele încercărilor de cracare a petrolului lampant în funcţie de presiune şi temperatură, după ce C. Otin şi M. Dima făcuseră primele încercări în 1937, iar în 1939 încercările de aromatizare a parafinelor sub acţiunea $AlCl_3$.

I. Ciochină condensează catalitic hidrocarburile lichide uşoare (1933), iar M. Dima studiază oxidarea parafinelor.

La Şcoala Politehnică din Timişoara, la catedra de Chimie, prof. C. Cîndea s-a ocupat de pirogenarea oxidativă a petrolului (1921—1924) şi cu I. Murgulescu studiază acţiunea reducătoare a gazului metan asupra $CaCl_2$ şi clorurilor alcaline cu obţinerea HCl, iar cu I. Kuhn, studiază reducerea oxizilor metalici cu metan (1936) şi hidrogenarea unor ţiţeiuri parafinoase. Eugen Macowski studiază influenţa temperaturii la cracarea petrolurilor romîneşti (1936) şi determinarea hidrocarburilor aromatice din benzine (1937).

A. Marschall studiază cracarea petrolului în prezenţa MoS (1936) precum şi hidrogenarea reziduurilor petrolifere (1937).

C. Manughevici studiază cracarea termică a motorinei la etilenă.

La aceste studii făcute la catedrele de specialitate, se adaugă studiile continuate la laboratorul de chimie al Institutului Geologic datorite lui G. Gane şi mai ales lui dr. E. Casimir privind constituţia ţiţeiurilor şi lui C. Creangă pentru obţinerea uleiurilor lubrifiante din ţiţeiurile romîneşti.

Este regretabil că studiile destul de interesante făcute în decursul anilor în laboratoarele rafinăriilor din ţară, au fost ţinute secrete, pierzîndu-se astfel pentru patrimoniul ştiinţei romîneşti.

S-au amintit numai lucrările publicate în trecut, pînă în pragul celui de al doilea război mondial, considerîndu-le mai puţin cunoscute şi ca o bază de la care s-au dezvoltat studiile întreprinse în ultimii 15—18 ani.

Între timp s-au elaborat lucrări remarcabile în domeniul valorificărilor petrochimice, a ţiţeiurilor la Institutele de cercetări departamentale ICECHIM şi PETROCHIM cu rezultate verificate în staţii pilot şi semiindustriale; secţiunea de chimie a Academiei R.P.R. a adus sub conducerea acad prof. C. D. Neniţescu, importante contribuţii la rezolvarea acestor probleme. Alături de lucrările altor catedre de specialitate de la universităţi şi şcoli politehnice au apărut lucrările Institutului de Petrol şi Gaze şi lucrările laboratoarelor de cercetări ale rafinăriilor.

Toate aceste lucrări constituie o zestre tehnico-ştiinţifică suficientă pentru ca sarcinile de construire în acest cincinal a primelor fabrici petrochimice să poată fi realizate cu succes.

Raportul de activitate al C.C. al P.M.R. de la Congresul al II-lea al P.M.R. arată că: „în anii care urmează vom dezvolta ramurile principale ale industriei chimice, şi în primul rînd industria petrochimică, ramură importantă care prelucrează chimic produsele petrolifere".

...„Folosind gazele de cracare din industria petroliferă, se va construi un mare combinat de cauciuc sintetic, cu o capacitate de 50 000 t/an, care va da în 1960 o producţie de 10 000 t. În afară de cauciuc, acest combinat va produce o serie de alte semifabricate valoroase necesare industriei chimice.

Prin industria petrochimică se vor valorifica la un nivel înalt toate derivatele petrolifere şi se va obţine, pe lîngă benzine, şi uleiuri superioare celor produse azi, şi o gamă mare de produse chimice necesare industriei şi agriculturii".

In acest an se împlineşte un deceniu de viaţă a Republicii, iar în curînd 10 ani de la actul istoric al naţionalizării, ani în care avînturile au prins aripi şi un nou ritm a cuprins şi tărîmul aurului negru.

Ţiţeiul, care era peste 90% în posesia capitalurilor străine a devenit proprietatea poporului şi chimiştii romîni îşi pot împlini visul lor tehnic: să facă din ţiţei o materie primă de bază pentru o puternică industrie petrochimică.

Această sarcină importantă a Directivelor Congresului al II-lea al P.M.R. va fi adusă la îndeplinire cu mult entuziasm de către muncitorii, tehnicienii şi inginerii industriei petrolului şi chimiei.

REDACŢIA

PROCEDEU PENTRU PRELUCRAREA CATALITICĂ COMPLEXĂ A BENZINEI CU OBȚINEREA CONCOMITENTĂ A HIDROCARBURILOR AROMATICE PURE, A BENZINEI OCTANICE ȘI A CICLOHEXANULUI (COMPLEXFORMING).

Prof. dr. I. V. Nicolescu, ing. A. Popescu și ing. Al. Papia

Se prezintă un procedeu pentru aromatizarea catalitică a benzinei, cu obținerea concomitentă într-o schemă unică de fabricație, a benzenului, toluenului, benzinei octanice și a ciclohexanului. Se realizează o valorificare complexă și integrală a benzinei, cu interval de fierbere 65 . . 195°C.

Se utilizează catalizatori de $Pt-Al_2O_3$ *și* $Ni-SiO_2$ *cu 56% Ni. Instalația cuprinde*: a) *o secție de aromatizare cu două linii de reactoare*: *una pentru aromatizarea fracției 65 . 90°C, cu obținerea benzenului (două reactoare) și alta pentru aromatizarea fracției 90 . 195°C, cu obținerea benzinei octanice (2 — 3 reactoare)*; b) *o secție de extracție a aromatelor pure*; c) *o secție de hidrogenare catalitică a unei anumite cantități de benzen la ciclohexan, utilizînd ca agent de hidrogenare gazele reziduale de la aromatizare, care conțin 75% hidrogen. Benzina nearomată de la extracție este reciclată pe linia a doua de aromatizare.*

Procedeele de aromatizare catalitică a fracțiunilor de benzină s-au dezvoltat în ultimul deceniu pe linia utilizării catalizatorilor cu componentă activă platina. Acest catalizator asigură realizarea următoarelor reacții de transformare a tuturor tipurilor de hidrocarburi cu C_6-C_{12}, care se găsesc în benzinele de distilație primară : dehidrogenarea, izomerizarea, hidrocracarea, dehidrociclizarea și dehidroizomerizarea.

Aceste procese chimice unitare, care stau la baza procesului global de aromatizare, sînt caracteristice tipurilor de hidrocarburi din compoziția benzinei materie primă : izomerizarea și hidrocracarea se referă în deosebi la hidrocarburile *n*-parafinice, iar dehidrogenarea, dehidrociclizarea, dehidroizomerizarea, transformă în principal hidrocarburile naftenice cu ciclu i de 6 și 5 atomi de carbon.

Preponderența unora sau altora dintre aceste reacții este condiționată de procentul mai mare sau mai mic de hidrocarburi parafinice sau naftenice din materia primă și în același timp determină cele două linii principale ale procesului de aromatizare : obținerea benzinelor cu cifră octanică ridicată, fără separarea hidrocarburilor aromatice, sau obținerea hidrocarburilor aromatice monociclice, care se separă din produsele catalizate.

Pentru obținerea benzinelor octanice interesează în același grad atît procesul de izomerizare, cît și procesul de dehidrogenare, sau dehidrociclizare, fiindcă conduc în final la hidrocarburi izoparafinice sau aromatice, clase de hidrocarburi care au cifre octanice ridicate. În acest caz compoziția materiei prime nu ar trebui să prezinte un interes deosebit de important. Se preferă totuși benzine mai bogate în naftene, fiindcă aromatizarea naftenelor se face cu o viteză mai mare, deci cu un randament mai mare de cît izomerizarea parafinelor. Catalizatorul utilizat, în acest caz, pentru obținerea de benzine aromatice cu cifră octanică ridicată, trebuie să aibă un caracter bifuncțional, să aromatizeze naftenele și să izomerizeze *n*-parafinele.

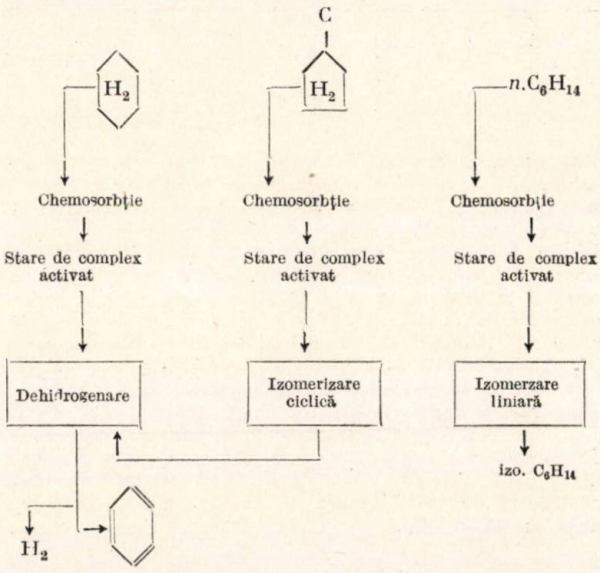
Problema se pune ceva mai diferit, atunci cînd scopul principal al aromatizării este obținerea hidrocarburilor aromatice monociclice : benzen, toluen, xilen. În acest caz parametrii procesului sînt întrucîtva diferiți, iar catalizatorul este monofuncțional și cu activator.

Pentru a putea fixa ideile și pentru a ajunge la o concluzie practică, bazată pe considerații teoretice, vom face o sumară analiză a chimismului procesului de aromatizare. Această analiză se sprijină pe datele din literatură, cît și pe studiile făcute de Sectorul de Cataliză din Centrul de Cercetări Chimice al Academiei R.P.R.

Considerații teoretice

Pentru a cunoaște chimismul procesului global de aromatizare și care se referă la transformările tipurilor de hidrocarburi din benzinele naturale, este necesar să cercetăm în primul rînd rezultatele experimentale, obținute asupra amestecurilor de hidrocarburi pure și să extrapolăm aceste rezultate la amestecul natural — benzină.

Mecanismul global al aromatizării catalitice pe procese principale, poate fi exprimat ca în schema de mai jos :



Din studiile făcute asupra aromatizării cu catalizatori de $Pt-Al_2O_3$ a hidrocarburilor pure, cît și a amestecurilor sintetice de ciclohexan-metilciclopentan-hexan (existente în fracția C_6 din benzine), cît și a hidrocarburilor pure și a amestecurilor sintetice corespunzătoare fracției C_7, se constată :

Dehidrogenarea

Dehidrogenarea naftenelor cu ciclu de 6 atomi de carbon, este un proces endoterm cu $\Delta H = +566$ kcal/kg și cu o valoare a constantei de echilibru la 520°C de :

$$K_p = \frac{(p_{H_2})^3 \, (p_{C_6H_6})}{(p_{C_6H_{12}})} = 10^6$$

La echilibru dehidrogenarea ciclohexanului în benzen este influențată mai mult de temperatură de cît de presiune, pentru temperaturi în general în jurul a 500°C. În exemplul dat din tabela 1 s-a lucrat la o viteză volumară de 3 vol/vol/h și la o rație H_2/hidrocarbură de 4 moli.

Pentru aceeași temperatură de 510°C diferența de presiune de la 21 la 42 at nu influențează procesul de dehidrogenare al ciclohexanului.

Este interesant de remarcat că pentru aceeași condiție de presiune și viteză volumară, echilibrul de dehidrogenare al metilciclohexanului, cu un randament de 92%, se obține la temperatură mai scăzută de cît în cazul ciclohexanului, și

Tabela 1 [1]

Presiune at	Temperatură °C	% moli. benzen.	
		găsit	calculat
21	415	70	72
	470	90	89
	510	93	96
42	415	33	31
	510	92	94

anume la 470°C față de 510°C (tab. 2). De unde rezultă că rezistența la dehidrogenare a ciclohexanului este mai mare ca a metilciclohexanului.

Tabela 2 [1]

Temperatură °C	Presiune at	% aromate	
		găsite	calculate
415	20	83	83
415	42	48	45
470	21	92	96

Prin aromatizarea ciclohexanului în condițiile de lucru de 21 at, 520°C, $Vr = 3$ vol/vol/h [1], se constată că pe lîngă benzen se obțin și 8,5% procente de produse secundare nearomate, cît și 2,8% C_2-C_4.

Dintre hidrocarburile nearomate predomină metilciclopentanul. De unde rezultă că odată cu dehidrogenarea ciclohexanului la benzen, se produce și o izomerizare la metilciclopentan. De asemenea produsul nearomatic din catalizat conține toți izomerii parafinici cu C_6 și o mică cantitate cu C_7. Aceste reacții secundare sînt dependente de condițiile de echilibru ale reacției de dehidrogenare și de izomerizare.

Din punct de vedere practic interesează că numai 75—80% din ciclohexanul inițial se transformă în benzen.

În sistemul real, care conține și alte hidrocarburi, echilibrul se deplasează în favoarea formării benzenului, cînd randamentul de transformare al ciclohexanului în benzen ajunge la 85—90%.

Dehidroizomerizare

Trecerea alchilpentanilor în aromate prezintă unele caractere specifice, care interesează practica procesului de platformare. Metilciclopentanul (naftenă caracteristică fracției C_6) prezintă cele mai mari dificultăți față de reacția de dehidroizomerizare (trecerea în benzen) [2].

Etapa primară de trecere a metilciclopentanului în benzen este izomerizarea la ciclohexan. Echilibrul acestei izomerizări în condiția platformării, este în favoarea metilciclopentanului.

Din studii experimentale s-a constatat că echilibrul izomerizării naftenelor cu cicluri de 5 atomi de carbon în naftene cu cicluri de 6 atomi de carbon, este influențat de temperatură și variază invers cu echilibrul dehidrogenării naftenelor în aromate. De exemplu pentru temperaturi cuprinse între 300...500°C, la presiunea de 35 at, randamentul de izomerizare al metilciclopentanului la ciclohexan, scade, în timp ce randamentul de dehidrogenare a ciclohexanului la benzen crește foarte mult, după cum rezultă din fig. 1. Ceea ce era de așteptat, știind că reacția de izomerizare a naftenelor este exotermă, $\Delta H = -42{,}5$ kcal/kg, în timp ce reacția de dehidrogenare a naftenelor este puternic endotermă. Deci pentru aceste două reacții, care se petrec practic fie consecutiv, fie paralel, parametrul temperatură le influențează în mod diferit. Presiunea influențează de asemenea în mod diferit asupra aromatizării hidrocarburilor din grupa C_6 în raport cu cele din grupele C_7 și C_8.

Dehidrogenarea și dehidroizomerizarea la echilibru a ciclohexanului sau a dimetilciclopentanului, se observă din curbele din fig. 2, în condiția de temperatură de 510°C și presiuni variabile, [1].

Rezultă că randamentul de formare al benzenului este influențat de presiune într-o măsură mult mai mare de cît

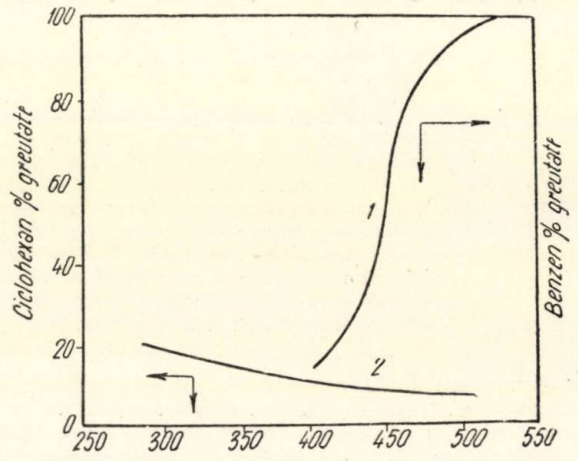


Fig. 1 Echilibrul de izomerizare și de dehidrogenare P = 35 at
1 — debidrogenerare CH; 2 — izomerizare MCP

producerea toluenului și prin apreciere și a xilenilor (fiindcă creșterea greutății moleculare a naftenelor face să scadă influența presiunii asupra echilibrului termodinamic).

Pentru producerea toluenului din metilciclohexan și dimetilciclopentan, echilibrul termodinamic practic nu variază

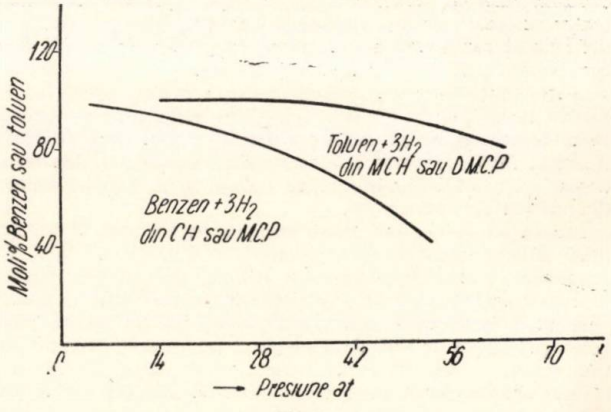


Fig. 2

pînă la circa 50 at (presiune de hidrogen), în timp ce pentru producerea benzenului, variația acestui echilibru în defavoarea benzenului începe la presiunea de 20 at. Pentru presiunea de 50 at producerea benzenului scade la 55%. Condiția de presiune cea mai bună apare, în urma acestor considerente, între 21 și 25 at.

De ce în industrie nu se lucrează la presiuni mai mici ca 21 at unde condiția termodinamică de aromatizare a naftenelor este de 100%, și se lucrează la presiuni mai mari, de 40—45 at?

La presiuni sub 21 at și mai ales sub 17,5 at, crește randamentul de hidrocracare a naftenelor în gaze, și crește deci depunerea de cocs. Între 21 și 42 at depunerea de cocs este neglijabilă, iar gazele se produc în procente foarte mici.

Mai trebuie să adăugăm și faptul că prezența *n*-parafinelor în benzină, obligă lucrul la presiuni de hidrogen mai mari, ca să se împiedice de asemenea reacția de dehidrocracare.

Din aceste considerații se desprind următoarele concluzii practice:

a) Rezistența la aromatizare a metilciclopentanului și a ciclohexanului din fracția C_6, față de naftenele cu număr mai mare de atomi de carbon, indică că este bine să se aromatizeze separat fracția C_6 de fracțiile C_7 și C_8, atunci cînd

fracţiunile de benizină sînt bogate în hidrocarburi naftenice — peste 50 % —.

b) Asemănarea între condiţiile termodinamice ale aromatizării fracţiilor mai superioare face posibilă aromatizarea împreună a fracţiei $C_7 + C_8$.

Izomerizarea

Transformarea hidrocarburilor *n*-parafinice în izoparafinice este favorizată pînă la o anumită limită de temperatură. Este interesant că maximul de izomerizare, de exemplu al *n*-heptanului, este în intervalul de temperatură cuprins între 460...490°C, la presiunea de 21 at şi 4 vol/vol/h, interval de temperatură apropiat de cel indicat pentru platformare. Micşorarea vitezei volumare este favorabilă procesului de izomerizare, cum de asemenea este favorabilă şi aromatizării. Pentru viteza volumară 1 vol/vol/h, izomerizarea *n*-parafinelor este circa 40 %, iar dehidrogenarea metilciclohexanului şi ciclohexanului, cît şi dehidroizomerizarea metilciclopentanului şi a dimetilciclopentanului pentru 510°C şi 21 at, este aproape de condiţia de echilibru (peste 90 %). Producerea izoparafinelor scade cu creşterea temperaturii. De exemplu în cazul izomerizării *n*-heptanului la 21 at şi 460°C, randamentul în izoparafine este de 30 %, la 510°C randamentul în izoparafine scade la 20 %, iar la 535°C scade sub 10 %. De unde rezultă că atunci cînd în procesul de aromatizare interesează producerea izoparafinelor, adică a benzinei octanice, regimul termic are un rol important ([3]. *n*-Hexanul se izomerizează mai greu, cu randamente mai mici, avînd în vedere stabilitatea lui termică mai mare, o energie de activare mai mare. *n*-Parafinele cu C_7 şi mai ales cu C_8, se izomerizează la temperaturi ceva mai scăzute, energia de activare necesară este mai mică. De unde se poate trage o nouă concluzie practică : pentru aromatizarea benzinei cu scopul obţinerii benzinelor octanice, este util să se lucreze cu fracţia C_7 şi C_8 şi nu cu fracţia C_6.

Dehidrociclizarea

În condiţiile platformării, transformarea *n*-parafinelor în aromate se petrece într-o măsură mai redusă. De asemenea şi acest proces este influenţat de temperatură şi presiune. În

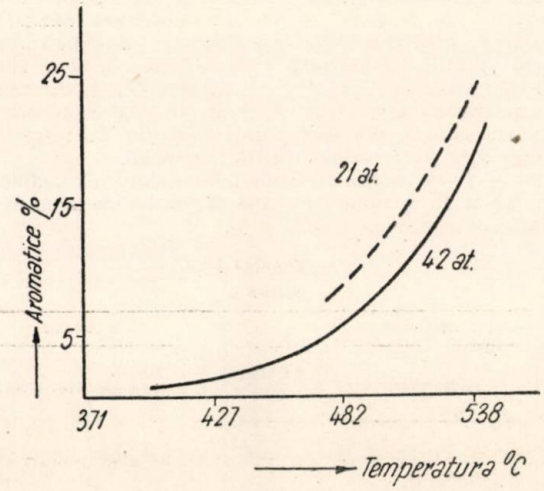


Fig. 3

cazul *n*-heptanului, temperatura măreşte procentul de aromate formate, iar presiunea scade într-o oarecare măsură acest proces, după cum reuzltă din curbele din fig. 3. [1].

În condiţiile obişnuite de lucru, temperatura de 500...510°C, presiunea de circa 42 at din *n*-heptan se produc circa 10 % hidrocarburi aromatice. La temperaturi mai mari de 535°C şi aceeaşi presiune, procentul de aromatizare creşte la 18 %, de unde necesitatea ca benzinele care se utilizează drept materie primă, să conţină un procent cît mai ridicat de hidrocarburi naftenice.

Cînd se lucrează cu amestecuri de hidrocarburi pure, sau cu fracţiuni înguste de benzină fracţionate pe număr de atomi de carbon, se pot schimba întrucîtva parametrii de lucru, sau rapoartele procentuale de transformare ale fiecărei clase de hidrocarburi din amestec, în comparaţie cu cazul aromatizării hidrocarburilor pure. Chimismul propriu zis însă al procesului global de aromatizare rămîne acelaşi. Se pare că în acest caz, al amestecurilor de hidrocarburi, cel mai mult influenţează :

a) raportul procentual dintre clasele de hidrocarburi din amestec, mai multe naftene sau mai multe *n*-parafine;

b) diferenţa de comportare a hidrocarburilor cu număr diferit de atomi de carbon ($C_6 - C_7 - C_8$);

c) structura diferită a hidrocarburilor, cicluri de 5, de 6 sau naftene-parafine.

După cum am văzut, tipurile de hidrocarburi, şi în special cele cu C_6, au o comportare întrucîtva diferită în procesul complex de aromatizare, în comparaţie cu hidrocarburile superioare ($C_7 - C_8$), chiar în cazul structurilor asemănătoare.

Din datele experimentale obţinute de noi, se constată de exemplu influenţa procentuală a *n*-hexanului asupra dehidrogenării ciclohexanului cu catalizatori de $Pt-Al_2O_3$ sau $Pt-Al_2O_3$ + alumo-silice şi presiune atmosferică.

Din tabela 3 se observă : odată cu creşterea procentului de *n*-parafine în materia primă de aromatizat, scade gradul de transformare (aromatizare) al naftenelor. Pentru concentraţii de circa 80 % *n*-hexan în amestec cu ciclohexanul, se aromatizează numai 60 % din ciclohexanul conţinut în materia primă. De asemenea randamentul de aromate scade cu creşterea procentului de *n*-parafine. Aromatele scad de la 71 %, cît s-a obţinut cu ciclohexan pur, la 24 %, atunci cînd în amestecul de hidrocarburi se găseşte numai 22 % ciclohexan.

Acest fenomen de inhibare a reacţiei de dehidrogenare a ciclohexanului, se datoreşte fie unor fenomene nefavorabile de sorbţie, fie unor factori sterici de dezorganizare a geometriei suprafeţei catalizatorului, cît şi faptului că în platformare *n*-parafinele contribuie cu procente mici la formarea aromatelor.

Tabela 3

Amestec sintetic		Compoziţie produs/mat. primă				Grad de transf.	
Ciclo hexan	*n*-hexan	% arom	% naft	% o:	% paraf	% naft transf.	% paraf transf
100	—	71,2	0,75	3,0	—	99	—
62	38	42,3	9,00	8,5	10,2	79	61,5
30	70	39,7	7,6	7,9	12,8	62,6	73,0
22	78	24,6	5,8	7,9	26,5	59	47,6

Deci condiţiile de lucru în practică vor trebuie să fie diferite, atunci cînd materia primă conţine procente mici de naftene şi mari de *n*-parafine, în deosebi se schimbă condiţia de presiune şi de viteză volumară (timp de contact).

Din aceste consideraţii rezultă interesul care-l prezintă pentru practică, stabilirea condiţiilor de selectivitate ale proceselor unitare, de aromatizare, cît şi elaborarea unor scheme tehnologice complexe şi care să satisfacă într-o măsură cît mai mare realizarea fiecărui proces unitar în condiţii optime.

În lucrarea de faţă ne-am propus să elaborăm o astfel de schemă tehnologică, care să respecte pe cît posibil condiţiile teoretice expuse, şi totodată să răspundă factorilor economici principali.

Procedeele care se cunosc în literatură pot fi grupate în modul următor :

a) Procedee care aromatizează fracţiuni de benzină care distilă între 85...190°C, cu scopul obţinerii benzinelor octanice ;

Houdryforming Houdry Process Corp [4]; *Platforming-U.O.P.* [5]; *Fluid Houdryforming-Kellogs Comp.* [6]; *Ultra*

forming-Standard Oil Comp. [7]; *Rexforming-U.O.P.* [8]; *Isoplus* [9].

Toate aceste procedee au o singură linie de reactoare, se obţine o benzină octanică cu 35—50 % aromate, care se utilizează ca atare. Dacă este cazul, din această benzină aromatică se extrage printr-un procedeu uzual, în deosebi prin procedeul UDEX, un concentrat aromatic cu 60—90 % aromate, din care în continuare se separă hidrocarburile aromatice pure.

În general prin aceste procedee se obţin cantităţi mici de benzen şi în orice caz producerea benzenului este condiţionată de capacitatea de producţie a benzinei octanice.

De asemenea procedeele nu valorifică în mod deosebit fracţia 65...90°C, din benzina primară.

b) O grupă mai restrînsă de procedee şi în deosebi procedeul *Catforming—Atlantic Ref. Comp.* [10] şi procedeul *Houdryforming — Marcus Hoock-Sun Oil Comp* [11], prelucrează şi fracţiuni înguste de benzină, cu scopul principal de a obţine hidrocarburi aromatice pure.

Procedeul Houdryforming — Marcus Hoock, utilizează, în mod separat, fracţia 65,6..104°C, cu 49 % naftene, adică $C_6 + C_7$ şi fracţia C_8, 112,8 ... 130°C cu 52 % naftene.

Instalaţia conţine o singură linie de reactoare. Se obţin catalizate cu 43—48 % aromate, la temperatura de 500...501° şi presiunea de 21—24 at pentru fracţia $C_6 + C_7$ şi 28—35 at pentru fracţia C_8.

Acest procedeu realizează o valorificare parţială a benzinei şi anume numai fracţia 65...130°C şi se obţin cantităţi mai mari de toluen de cît de benzen. Ori este ştiut că în industria chimică consumul de benzen este mult mai mare. În acest procedeu nu se respectă întocmai condiţiile teoretice de aromatizare a hidrocarburilor cu şase atomi de carbon.

În general toate procedeele cunoscute nu urmăresc obţinerea în paralel a benzenului, ca produs de bază al fabricaţiei şi a benzinei octanice cu toluen şi xileni.

De asemenea aceste procedee nu valorifică integral prin aromatizare, fracţia largă de 65 (60)...195°C din benzina de distilaţie primară.

Nici unul din procedeele cunoscute nu pune problema utilizării gazelor reziduale bogate în hidrogen, pentru hidrogenarea unei părţi din benzenul obţinut în ciclohexan.

Este ştiut că şi ciclohexanul este o materie primă din ce în ce mai importantă pentru industria chimică.

Prin procedeul propus de noi şi denumit: Procedeul „Complexforming" s-a urmărit:

1. Să se realizeze o valorificare integrală a benzinei de distilaţie primară, cu un interval de fierbere între 65...195°C, prin aromatizare catalitică (platformare).

2. Să se obţină cantităţi importante de benzen, în paralel cu benzină octanică, în mod continuu şi independent, fără să se stranguleze una sau alta din liniile de fabricaţie.

3. Să se poată obţine toluen şi xileni şi să se valorifice şi partea nearomată din produsul platformat.

4. Să se fabrice ciclohexan pur, în condiţii mai convenabile, din punctul de vedere al investiţiilor, fără să se degradeze cantităţi de benzină, aşa cum se întîmplă în procedeul de separare directă a ciclohexanului.

5. Să se separe platformarea hidrocarburilor cu şase atomi de carbon în moleculă, de platformarea hidrocarburilor cu şapte şi opt atomi de carbon, conform cu datele teoretice (condiţii cinetice şi termodinamice).

În procedeul propus, aceste deziderate se realizează prin aceea că:

1. Instalaţia de aromatizare conţine două linii de reactoare: *a*) o linie de două reactoare pentru aromatizarea fracţiei C_6 (65...90°C) cu obţinerea benzenului; *b*) a doua linie de 2—3 reactoare, pentru aromatizarea fracţiei $C_7 + C_8$ (90...195°C), cu obţinerea benzinei octanice. Din aceasta se poate extrage, după necesitate, toluen pur şi xileni.

S-a prevăzut şi reciclarea benzinei nearomate de la extracţia aromatelor.

2. În schema instalaţiei s-a introdus o secţie de hidrogenare catalitică a unei părţi din benzenul obţinut, sau a unei părţi din catalizatul benzenic, cu utilizarea gazelor reziduale şi care conţin peste 75 % hidrogen.

Se obţine ciclohexan pur în mod economic şi fără dificultăţi tehnice sau investiţii importante.

In tehnica petrochimică modernă, aromatizarea trebuie concepută pe baza unui proces tehnologic complex, care să realizeze o valorificare integrală a benzinei, pe linia obţinerii aromatelor pure, a altor hidrocarburi care să servească drept materie primă industriei chimice cît şi cu obţinerea concomitentă a benzinei octanice.

Rentabilitatea industriilor petrochimice, care urmează a se construi, va fi asigurată numai în măsura în care vor reuşi să valorifice în mod integral şi complex materia primă petroliferă.

Parametrii de bază ai procedeului, ca: temperatură, presiune, viteză volumară, raţia de gaze de reciclu, au fost stabiliţi prin analogie cu datele cunoscute în literatură şi practică industrială, cît şi prin cercetările noastre experimentale, utilizînd o instalaţie pilot de laborator.

Partea experimentală şi descrierea procedeului

Materia primă. S-a utilizat benzina de Moldova de la P_8 cu caracteristicile:

$D_{15°}$ — 0,7435	105°C — 32 %
Iniţial — 40°C	150°C — 86 %
70°C — 3,5%	119°C — 50 %
79°C — 8 %	186°C — 98 %
100°C — 27,5%	

S-a căutat în primul rînd să se fixeze limitele cele mai convenabile de separare ale fracţiei C_6, aşa fel încît să conţină un procent cît mai mare de naftene. Pentru aceasta, benzina s-a fracţionat la o coloană cu 30 TT, din grad în grad şi s-a trasat curba indicilor de refracţie în raport cu cantitatea în volum şi altă curbă a temperaturilor de fierbere.

Aceeaşi operaţie s-a efectuat şi cu benzina dezaromatizată (spălată cu H_2SO_4). În fig. 4 se observă perfecta delimitare a fracţiilor principale C_6, C_7, C_8, prin cele trei maxime caracteristice.

Se observă că fracţia C_6, în intervalul de fierbere 65...90°C, reprezintă 18—20 % din benzina totală.

Curbele din fig. 4 notate cu *I* corespund benzinei ca atare, iar cele notate cu *II*, corespund benzinei spălate cu acid sulfuric. Ştiind că indicele de refracţie al hidrocarburilor aromatice este mai mare de cît al naftenelor, care distilă la aceeaşi temperatură, iar indicele de refracţie al naftenelor este mai mare de cît al parafinelor, din valorile cele mai mari şi mai mici ale indicilor de refracţie proiectate pe curba punctelor de fierbere, se vor putea deduce constituenţii principali ai benzinei. Valorile maxime şi minime corespund destul de bine temperaturilor de fierbere ale unor anumite hidrocarburi. Acolo unde valorile nu corespund, înseamnă că la temperatura respectivă fierbe un amestec de hidrocarburi. În cazul acesta, din compararea indicilor de refracţie, se deduce care hidrocarburi distilă împreună.

Curba *I* va indica prezenţa aromatelor în maxime şi a parafinelor în minime, iar curba *II*, naftenele în maxime şi parafinele în minime (tab. 4 şi 5).

Tabela 4

CURBA I

Maxime			Minime		
Temp °C	Hidrocarburi	t.f. hidr. pură	Temp °C	Hidrocarburi	t.f. hidr. pură
75	M.C.P.+C.H. şi puţin benzen.	—	61	hexane	58—68,7
104	M.C.H. şi puţin toluen	—	91	heptane	79,2—98,4
135	Etilbenzen	136,19	115	octane	106—125,6
147	*o*-xilen+(*m* şi *p*)	144,4 (*o*-xilen)	140	nonane	122,2—150,7

Folosind metoda indicată, am identificat în benzina de Moldova de la R_8 următoarele hidrocarburi:

Aromate: benzen, toluen, *o*-xilen (*m* şi *p*), etilbenzen, propilbenzen.

Tabela 5
CURBA II

Maxime			Minime		
Temp °C	Hidrocarburi	t.f. Lidr pură	Temp °C	Hidrocarburi	t.f. hidr. pură
73	M.C.P.	71,8	62	hexane	58—68,7
102	M.C.H.	101,0	90	heptane	79,2—98,4
130	Etilciclohexan	131,8	113	octane	106—125,6
155	Propilciclohexan	156,7	143	nonane	122,2—150,7

Din benzină am separat o fracţie mai largă, cu limitele de fierbere 60...90°C, care a fost supusă unei noi fracţionări în limite mai înguste (tabela 6) fracţiile 1—5 şi apoi o fracţionare ceva mai apropiată de condiţiile industriale, fracţiile I, II, III (tab. 8).

Din analiza datelor din tabela 6 rezultă că pentru producerea benzenului prin platformare, este indicat să se lucreze cu fracţia II, 65...90°C, care conţine 60% naftene. Diagrama de compoziţie a acestei fracţiuni (65...90°C) construită în aceleaşi condiţii (fig. 5), indică pe curba *II* (fracţie dezaromatizată) în primul maxim prezenţa metilciclopentanului, iar în cel de al doilea maxim, prezenţa preponderentă

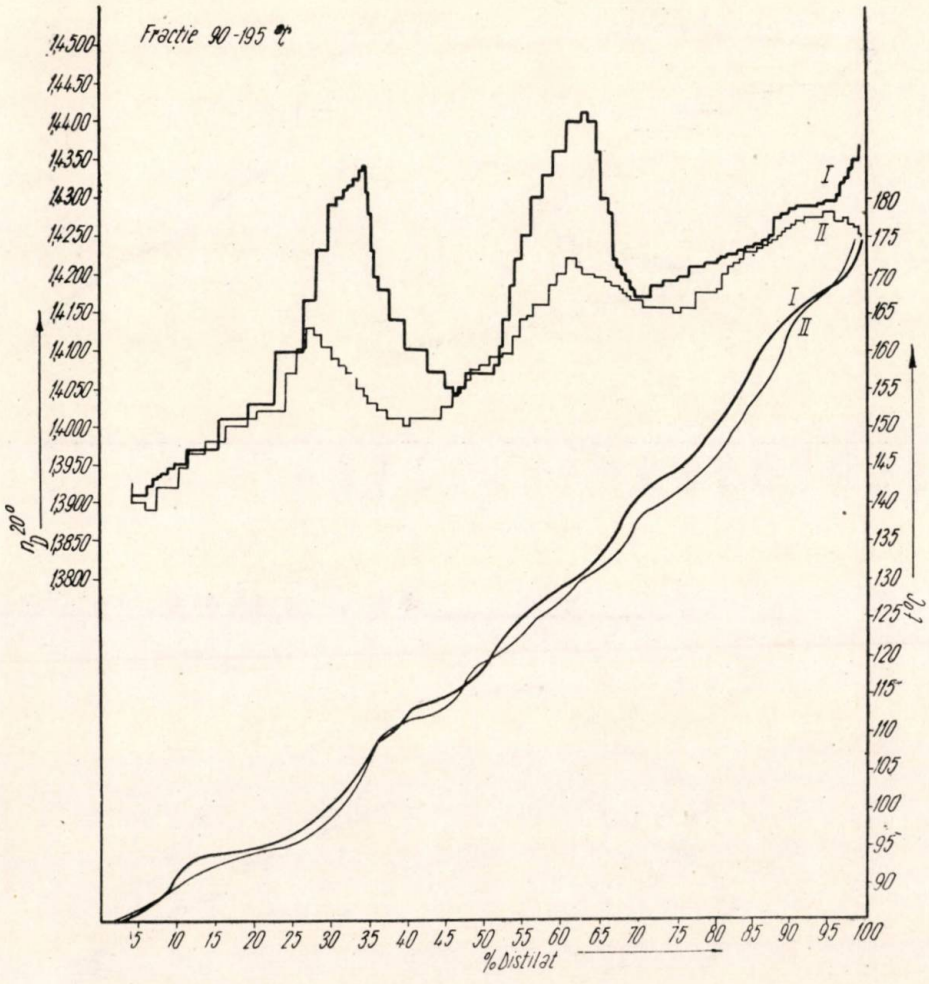


Fig. 4. Benzină de Moldova : I. Benzină de Moldova II. Benzină de Moldova dezaromată

Naftene: metilciclopentan, metilciclohexan, ciclohexan, dimetilciclohexan, etilciclohexan, propilciclohexan; de asemenea grupele hidrocarburilor parafinice cu C_6, C_7, C_8 şi C_9.

Tabela 6

Nr.	Temp °C	% naftene	% parafine	% aromate
1	60...66	14	85,54	0,46
2	66...74	62,5	35,42	2,08
3	74...82	93	4	3
4	82...88	69	30,85	0,15
5	88...90	44	55,8	0,20
I	60...90	53,75	40,5	5,8
II	65...90	61,3	32,06	3,91
III	66...88	68,1	26,5	5,4

a ciclohexanului. Pe curba *I* se observă o regiune de maxim corespunzătoare azeotropului benzen-ciclohexan.

Analiza fracţiei 90...195°C este înscrisă în curbele de pe diagrama din fig. 6 şi tabelul 7. Curba *I* indică, prin cele două maxime pronunţate la 108° şi 132°C, existenţa toluenului şi a xilenilor, iar în partea finală se pune în evidenţă un amestec de alchilbenzeni. Curba *II* prezintă patru maxime, corespunzătoare hidrocarburilor naftenice şi anume: la 97°C un amestec de dimeti ciclopentan (izomeri) cu metilciclohexani, la 128°C dimetilciclohexan şi eventual *n*-propilciclopentan, la 168°C metilpropilciclohexan în amestec cu dimetilciclohexan şi la 172°C dietilciclohexan şi eventual amilciclopentan.

Rezultă că ambele fracţiuni conţin hidrocarburile naftenice corespunzătoare formării hidrocarburilor aromatice ca: benzen, toluen, xileni şi alchilbenzeni mai superiori.

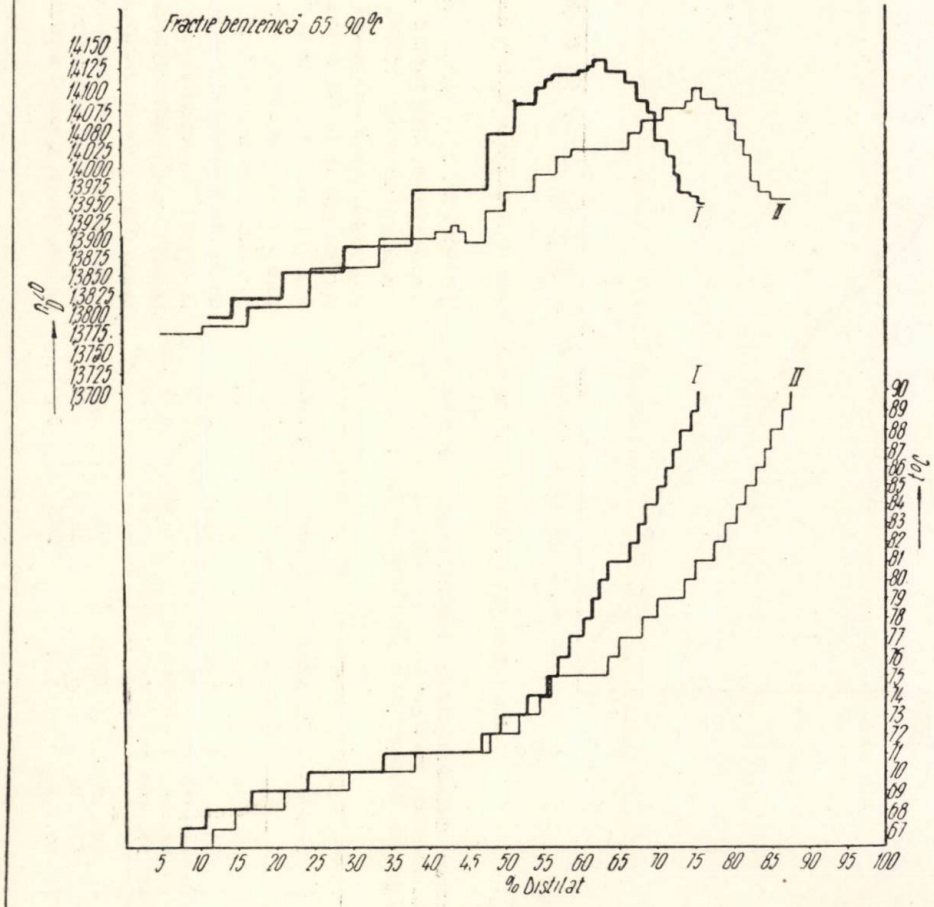

Fracție benzenică 65 90°C
n_D^{20}
14150
14125
14100
14075
14050
14025
14000
13975
13950
13925
13900
13875
13850
13825
13800
13775
13750
13725
13700
I
II
t°C
90 89 88 87 86 85 84 83 82 81 80 79 78 77 76 75 74 73 72 71 70 69 68 67
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100
% Distilat

Fig. 5

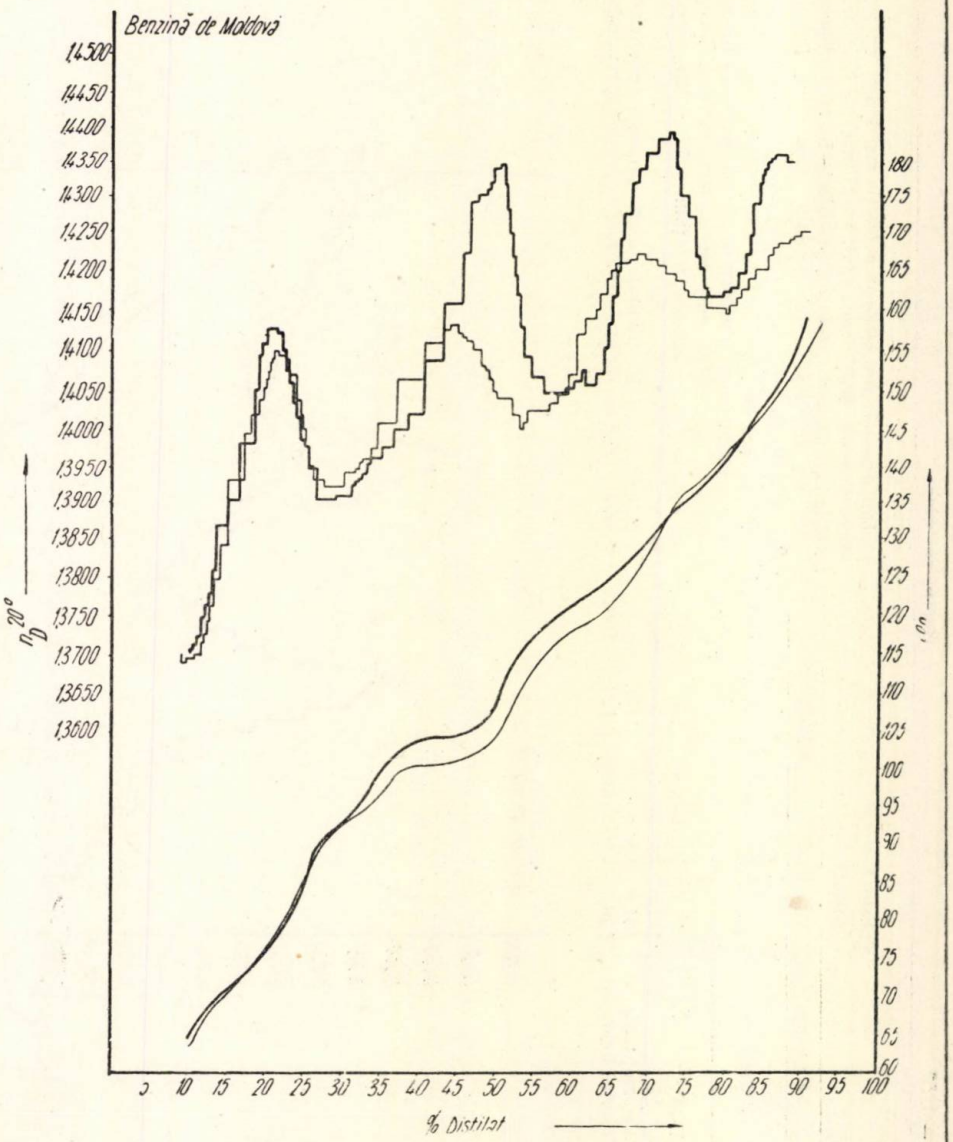

Benzină de Moldova
n_D^{20}
14500
14450
14400
14350
14300
14250
14200
14150
14100
14050
14000
13950
13900
13850
13800
13750
13700
13650
13600
180 175 170 165 160 155 150 145 140 135 130 125 120 115 110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100
% Distilat

Fig. 6

Tabela 7

Fracţia benzenică 65—90°C (curba II fig. 5).			Fracţia 90—195°C (curba II fig. 6).		
Maxime °C	Hidrocarburi	t.f. hidr. pure °C	Maxime °C	Hidrocarburi	t.f. hidr. pure °C
71,0	Metilciclopentan	71,8	96	—Metilciclohexan	100,9
				—Dimetilciclopentan	92—99
81,0	Ciclohexan	81,0	128	—Dimetilciclohexan (1,2)	129,7
				—*n*—Propilciclopentan	130,9
—	—	—	168	—Metilpropil ciclohexan	168,5
				—Dimetiletilciclohexan	169,0
—	—	—	172	—Dietilciclohexan	173,5

Cu această ocazie s-a semnalat, existenţa hidrocarburilor naftenice, menţionate în tabela 7, în fracţia 90...195°C separată din benzina de Moldova de la R_8.

Catalizatorii

Catalizatorii utilizaţi în reacţiile de platformare sau preparat pe bază de $Pt—Al_2O_3$, sau $Pt—Al_2O_3$-alumosilice. Se utilizează γ alumină activă şi un procent de platină de 1%.

Catalizatorul din secţia de hidrogenare a benzenului este pe bază de $Ni-SiO_2$, cu un procent de 56% nichel.

Descrierea procedeului

Scopul urmărit de acest procedeu este, după cum s-a văzut, de a se realiza o valorificare integrală a benzinei de distilaţie primară şi parţial a se valorifica hidrogenul din gazele reziduale, cu obţinerea concomitentă a hidrocarburilor aromatice pure: benzen, toluen, xileni; a benzinei octanice şi a ciclohexanului.

Schema instalaţiei de prelucrare complexă conţine secţiile descrise mai jos. Pentru fiecare secţie se indică şi parametrii care se pot utiliza, cît şi unele rezultate de prelucrare.

1. *Secţia de fracţionare.* În această secţie se separă trei fracţiuni:

a) fracţia cap de distilare pînă la 65°C;

b) fracţia C_6 benzenică cu interval de fierbere 65...90°C;

c) fracţia $C_7 + C_8$, cu un interval de distilaţie de 90(95)... 195°C, adică restul de benzină de distilaţie primară;

Instalaţia este formată din două coloane, una de stabilizare şi alta de redistilare.

2. *Secţia de aromatizare (platformare).* Această secţie conţine două linii de reactoare:

a) o linie cu două reactoare pentru aromatizarea fracţiei benzenice C_6 (65—90°C) şi

b) a doua linie de 2—3 reactoare pentru aromatizarea fracţiei 90...195°C.

Prima linie constituie linia benzenului, iar linia a doua, linia benzinei octanice, din care se poate separa, după necesităţi, utilizînd numai o parte din benzina octanică, toluen şi xileni, pentru industria chimică.

Aromatizarea fracţiei benzenice 65...90° se face în condiţiile şi cu rezultatele indicate în tabela 8.

Aromatizarea fracţiei 90...195°C, cu scopul obţinerii benzinei octanice, se face în condiţiile şi cu rezultatele indicate în tabela 9.

Tabela 8

Materie primă:	
—Fracţia benzenică interval de distilaţie	65...90°C
% naftene	60
% parafine	34
% aromate	6
—Temperatura °C	490...500°C
—Presiune	26—32 at
—Viteza volumară, vol/vol/h	1,5—2
—Raport molar, gaze/mat. primă	5 : 1
Catalizat:	
% catalizat stabilizat/materie primă	86—88%
% aromate	47—53
% naftene	8—4
% ol fine	2—3
% parafine	43—40
—Catalizator, granule cu diametrul	3—4 mm

Asupra vieţii catalizatorilor, a compoziţiei şi proprietăţilor fizico-chimice ale produselor care se obţin, cît şi asupra bilanţului complet de materiale, vom reveni într-o publicaţie viitoare.

Tabela 9

Materie primă:	
—Interval de distilaţie	90...195°C
% naftene	56
% parafine	28
% aromate	16
—Temperatura	505...515°C
—Presiunea	37—42 at
—Viteza volumară	2,5—3 vol/ /vol/h
—Raport molar, gaze/mat. primă (reciclu)	7 :1
Catalizat:	
% catalizat stabilizat/mat. primă	85—87
% aromate	48—52
% naftene	4—3
% olefine	1—2
% parafine	47—43
—Catalizator, granule cu diametrul	3—4 mm

3. *Secţia de extracţie.* În această secţie urmează a se extrage: benzen pur din catalizatul rezultat prin aromatizarea fracţiei C_6, cît şi toluenul şi xileni, din catalizatul rezultat prin aromatizarea fracţiei 90...195°C, adică dintr-o anumită cantitate de benzină octanică.

Se poate utiliza oricare din procedeele de extracţie cunoscute în tehnică.

Din această secţie rezultă o cantitate de benzină nearomată circa o treime din materia primă. Această benzină nearomată se recirculă împreună cu fracţia 90...195°C şi intră în circuitul de benzină octanică. De asemenea din benzina octanică se poate separa un concentrat aromatic cu 65—75% aromate, care să constituie benzina octanică de 100, similar ca în procedeul Rexforming.

4. *Secţia de hidrogenare.* În această secţie se face hidrogenarea catalitică a unei părţi din benzenul obţinut, în scopul preparării ciclohexanului pur. Secţia conţine un preîncălzitor, 2 reactoare şi auxiliare.

Condiţiile de lucru, pentru presiunea de 8 şi 15 at, cît şi rezultatele obţinute, sînt trecute în tabela 10.

Rezultă că se obţine practic ciclohexan pur fără dificultăţi tehnice şi totodată se face şi o valorificare a excesului de gaze bogate în hidrogen, care pleacă din secţia de aromatizare.

Menţionăm că această metodă de a se obţine ciclohexan, poate fi utilizată în cadrul oricărui procedeu de aromatizare catalitică.

Schema generală a procedeului Complexforming, este indicată în fig. 7. Pe baza acestei scheme se mai pot realiza şi o serie de variante, de ex: platformarea cu catalizator fluid,

Tabela 10

Materie primă:	
— Benzen de la secţia de platformare, puritate	98, 5 %
— Gaze reziduale de la platformare	76 — 80 % H_2
— Catalizator	56 % Ni — 44 % SiO_2
— Temperatura	160°C
— Presiune	8 at 15 at
— Viteză volumară, vol/vol/h	0,5 1
— Raport molar, gaze/benzen (reciclu de gaze)	1,5(2) : 1
— Gradul de transformare, benzen în ciclohexan	100 %
— Randament în ciclohexan	100 %
— Catalizator, granule cu diam.	2 — 3 mm
Analiza ciclohexanului obţinut	
$D_{20°}$	0,7790
$n_D^{20°}$	1,4260
Pct. anilină	31,0
Temperatura de fierbere (98 %)	80 ... 81,5°C

Apreciind schema acestui procedeu, în comparaţie cu procedeul care aromatizează în mod separat fracţiile C_6, C_7, C_8, rezultate prin fracţionarea benzinei de distilaţie primară (40...195°C), în intervale de temperatură : 65...9 °C ; 90...120 °C şi 120...150°C, rezultă următorul bilanţ aproximativ de fabricaţie pe produse lichide, în ipoteza cînd ne referim de ex. : la prelucrarea a 650 000 t/an benzină stabilizată în limita 65...195°C.

	Procedeul Complexforming	*Procedeul de aromatizare al fracţiilor în mod separat*
Benzen	40 000 t/an	40 000 t/an
Toluen	10 000 t/an	10 000 t/an
Xileni	30 000 t/an	30 000 t/an
Ciclohexan	10 000 t/an	—
Benzină octanică stabilizată	circa 500 000t/an	—
Benzină primară nevalorificată (amestec de fracţiuni)	—	circa 555 000 t/an

Din acest bilanţ estimativ rezultă interesul practic care îl prezintă procedeul descris.

Benzina nevalorificată, constituită din amestecul diverselor fracţiuni, este o benzină degradată, cu o curbă de distilaţie necorespunzătoare şi cu o cifră octanică scăzută.

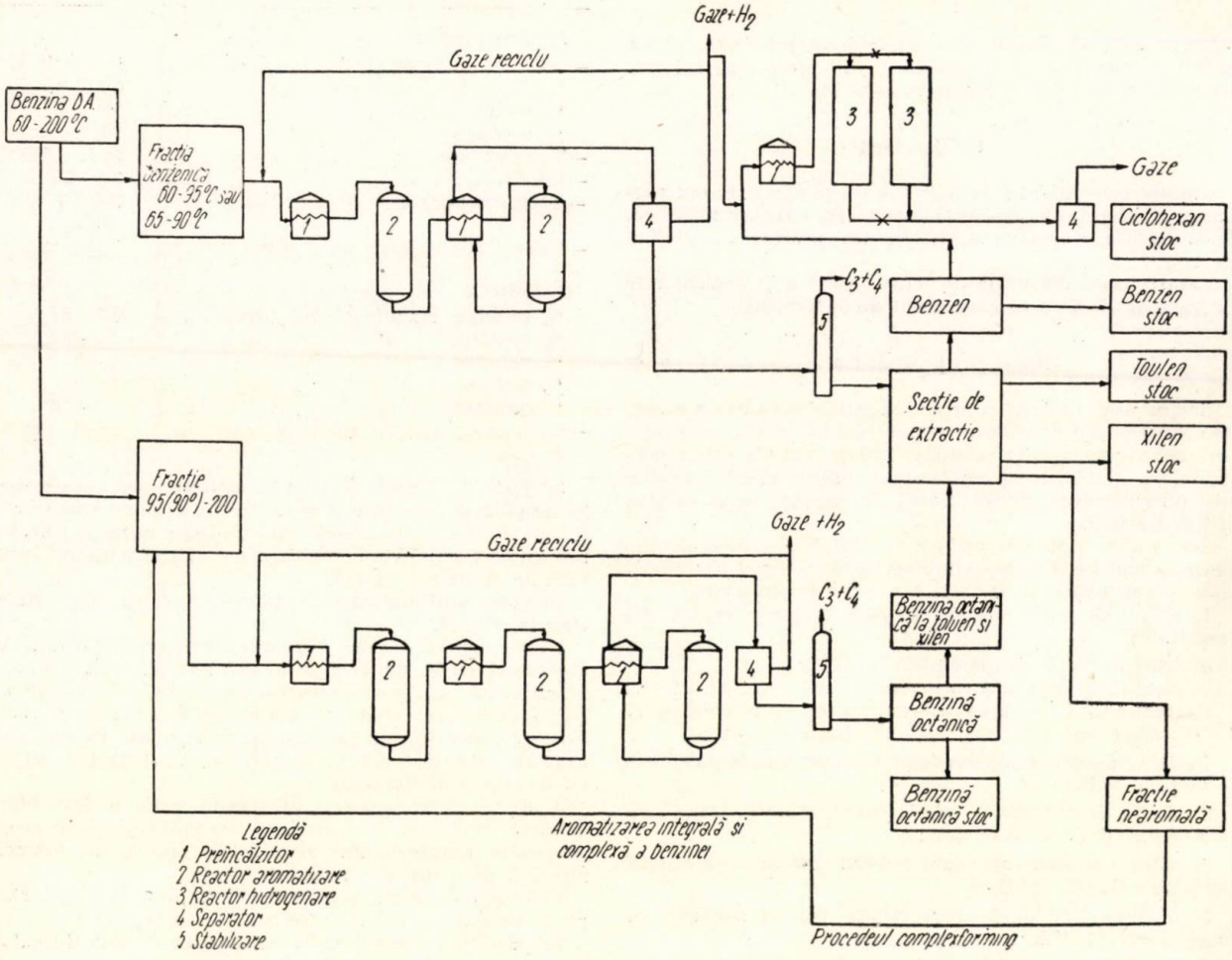


Fig. 7

aromatizarea în linia a doua a fracţiei de benzină 90...150°C, introducerea, dacă este cazul, a unei secţii de desulfurare, introducerea unei secţii pentru separarea *p*-xilenului, aromatizarea benzinei nearomate de la secţia de extracţie, cu catalizator de MoO_3—Al_2O_3, introdus într-un reactor final.

În concluzie, caracteristicile esenţiale ale procedeului Complexforming, care îl deosebeşte de celelalte procedee cunoscute în tehnică, sînt : *a*) se pot fabrica cantităţi importante de benzen, fără să se influenţeze asupra fabricării benzinei octanice *b*) se poate fabrica ciclohexan, concomitent cu fabricarea benzinei octanice, fără să se degradeze

cantităţi importante de benzină primară, fiindcă utilizarea în procesul de platformare a fracţiei C_6 din care se separă iniţial ciclohexanul, este neeconomică.

Bibliografie

1. *Heinz Heinemann, Milis G. A., Hattman J. B., Kirsch F. W.* Ind.Eng. Chem. vol. 45, nr. 1, p. 130, 1953.
2. *S. R. Sergienko, B. A. Kasanski,* J. Gen. Chem. U.S.S.R. 9.447—52, 1939.
3. *Haensel V., Donaldson S. R.,* Ind. Eng. Chem. 41, p. 2573, 1949.
4. ** *Houdryforming—Process,* Petr. Ref. vol. 32, Nr. 5. p. 113, 1953.
5. ** *Platforming—U. O. P.,* Petr. Ref. vol. 31. nr. 5. p. 97, 1952.
6. ** *Fluid Houdryforming—Kellogs. Comp.,* Petr. Ref. vol. 32 nr. 10, p. 135, 1953.
7. ** *Ultraforming—Standard Oil Comp.,* Petr. Ref. vol 35, nr. 5. p. 171, 1956.
8. ** *Rexforming—U. O. P.,* Petr. Ref. vol. 34. nr. 4. p. 116, 1955.
9. ** *Isoplus,* Oil Gaz. J. 53. nr. 47 p. 102, 1955.
10. ** *Catforming,* Petr. Ref. vol. 34. nr. 9. p. 169, 1955.
11. ** *Houdryforming—Marcus Hoock (D. Byler, D. H. Stevenson, F. R. Schuman),* Ind. Eng. Chem. vol. 47. Nr. 4.p. 740, 1955.

*

Inregistrat Of. de Stat pt. Invenţii R.P.R. 41.662; 14. VIII, 1957.

STUDIUL TEORETIC AL DEMETANIZĂRII LA PRESIUNE MIJLOCIE ŞI PROIECTAREA UNEI COLOANE DE DEMETANIZARE A GAZELOR CRACATE

Prof. I. V. Robu şi ing. V. Bjolla

In această lucrare se redau principiile de calcul şi proiectarea tehnologică a unui sistem de demetanizare. Metoda rezultă din extinderea procedeului de demetanizare prin schimbarea corespunzătoare a parametrilor procesului de absorbţie — fracţionare, în coloana dublă. Condiţiile de regim şi utilajul necesar fiind cele obişnuite în rafinării, procedeul prezintă interes practic, în scopul obţinerii etilenei din gazele cracate.

Hidrocarburile olefine cu 2, 3 şi 4 atomi de carbon constituie materia primă cheie pentru industria petrochimică şi în consecinţă separarea lor din gazele cracate devine problema nr. 1 a prelucrării gazelor.

Procedeele fizice de separare pe cale industrială sînt : distilarea fracţionată, absorbţia şi adsorbţia. Acestea pot duce, singure sau în combinaţie, fie la separarea fracţiunilor de hidrocarburi cu acelaşi număr de carboni, fie la separarea olefinelor individuale.

Indiferent de sursa de gaze cracate (cracare în fază mixtă, catalitică sau piroliză), metanul apare în proporţie considerabilă în gazele obţinute, iar îndepărtarea lui prin distilare fracţionată impune condiţii tehnologice drastice. Temperatura critică a metanului (—82°C) face necesară — pentru a avea reflux de metan lichid — o temperatură în vîrful coloanei de demetanizare de circa —90°C la o presiune de regim de circa 40 at. Asemenea condiţii operative sînt nu numai costisitoare, dar pun şi probleme metalurgice.

Cît priveşte separarea fracţiunii C_2 de C_3 sau a olefinelor corespunzătoare de parafine, problema nu prezintă dificultăţi tehnice ; separarea fracţiei C_3 de fracţia C_4 este o operaţie de rutină în aproape toate rafinăriile. Obţinerea olefinelor individuale din fracţia C_4 (numită şi fracţia $B — B$) este o operaţie mai delicată, dar uşor realizabilă tehnic (de exemplu prin distilaţie extractivă).

Problema cea mai spinoasă rămîne deci aceea a îndepărtării metanului în condiţiile unei înaintate recuperări de etilenă. Prin sistemul clasic de absorbţie, sistem ce se practică pe scară largă la recuperarea propanului din gaze cracate sau gaze de sonde, îndepărtarea metanului duce la pierderi masive a fracţiei C_2, din cauza proporţiei mari a metanului în aceste gaze. Pentru a evita aceste pierderi, se preconizează întrebuinţarea unui ulei de absorbţie cu proprietăţi selective de absorbţie (aromate, olefine precum şi diferite săruri metalice, de exemplu de cupru). Separarea metanului prin adsorbţie (hipersorbţie) este de asemenea realizată în instalaţii industriale, cu toate că materia primă (de obicei fracţia $C_1 — C_3$) trebuie supusă în prealabil unui tratament pentru îndepărtarea unor impurităţi dăunătoare în procesul de adsorbţie [1].

În lucrarea de faţă se redau bazele teoretice ale unui proces de separare a metanului la presiune mijlocie şi răcire cu apă, procedeu ce rezultă din extinderea metodei de deetanizare studiată de noi [2]. Această metodă, cunoscută sub numele de „stabilizarea uleiului bogat" [2] a fost studiată şi aplicată în scopul deetanizării gazelor de sonde [3]. Extinzînd principiile de calcul stabilite acolo, prezentăm în lucrarea de faţă şi calculul unui demetanizator pentru gazele cracate, deosebit de bogate în metan (cracare în fază mixtă).

După cum s-a arătat în [3], coloana „dublă" îndeplineşte două funcţii distincte dar dependente una de alta : partea

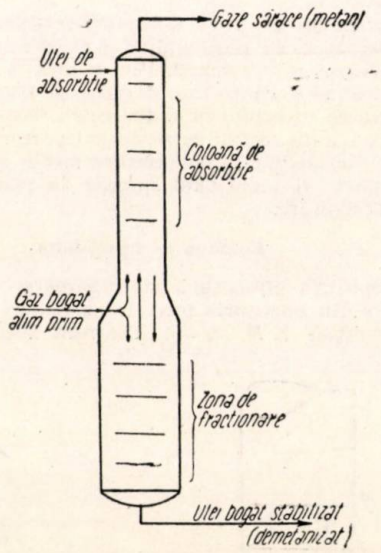


Fig. 1

superioară, sau coloana de absorbţie primeşte drept gaze bogate vaporii proveniţi de la vaporizarea în echilibru a alimentării principale, precum şi vaporii ce părăsesc partea inferioară a coloanei sau zona de fracţionare ; la rîndul ei, aceasta primeşte drept alimentare partea lichidă a alimentării principale precum şi uleiul bogat din baza coloanei de absorbţie (fig. 1).

Pornind de la ideea că numai parametrii tehnologici determină separarea între componenţi (tăierea), este de aşteptat ca sistemul dublei coloane să funcţioneze ca demetanizator, deetanizator, depropanizator etc., după condiţiile de regim

ale sistemului. Într-adevăr în condiţiile corecte de fracţionare (număr de echilibre corespunzătoare), la presiune dată, fixarea temperaturii materialului din refierbătorul coloanei duble determină caracterul separării realizate (demetanizare, deetanizare etc.) deoarece prin condiţia $\Sigma K_1 x_1 = 1$ este implicit fixată şi compoziţia ieşirii din refierbător. Aceasta înseamnă că operaţia este de deetanizare dacă etanul este practic lipsă, de demetanizare dacă metanul este lipsă etc., în elementul refierbătorului. Deoarece zona de fracţionare a dublei coloane este funcţional legată de zona de absorbţie, evident că şi parametrii ultimei (temperatură medie, număr de echilibre, raţie de ulei de absorbţie etc.) trebuie să fie astfel aleşi încît funcţionarea acesteia să nu fie incompatibilă cu funcţionarea părţii de fracţionare a sistemului. Din acest motiv, partea cea mai delicată a calculului este echilibrarea fluxurilor în zona de alimentare, adică zero acumulare la joncţiunea celor două zone.

S-ar părea că obţinerea acestui rezultat implică un număr foarte mare de ipoteze judicios alese ; experienţa cîştigată în studiul deetanizării cu coloana dublă ne-a fost însă de mare folos, încît pentru rezolvarea teoretică a problemei demetanizării au fost suficiente două variante de calcul.

Deoarece calculul fracţionării în zona inferioară a dublei coloane trebuie să fie făcut cu cea mai mare exactitate, problema stabilirii numărului de echilibre din această zonă s-a rezolvat pe baza celor trei relaţii fundamentale :relaţiile de echilibru între faze, bilanţurile de material total şi pentru fiecare component, bilanţul termic pe secţiuni şi pe întreg sistemul.

Principiile calculului

Pornind de la compoziţia şi cantitatea gazelor bogate ce urmează a fi demetanizate, pe baza unui bilanţ de material pe componenţi şi total, se calculează repartiţia componenţilor, ţinînd seama de gradul de recuperare şi puritatea componentului cheie (etilena).

După fixarea presiunii sistemului, se stabileşte cantitatea de ulei de absorbţie precum şi calitatea acestuia (din curba experimentală *P R F*) pe componenţi asimilaţi unor hidrocarburi pure.

Temperatura în zona de alimentare se fixează pe considerente în legătură cu posibilităţile de răcire a gazelor comprimate ce alimentează sistemul. Pentru această temperatură se calculează apoi cantitatea şi calitatea fazelor rezultate din vaporizarea în echilibru a alimentării. Deoarece căldura liberată în zona de absorbţie trebuie îndepărtată din coloană (răcitoare intermediare), temperatura medie a coloanei de absorbţie poate fi menţinută aproape de temperatura din zona de alimentare.

Coloana de fracţionare

Din compoziţia efluentului din refierbător se calculează temperatura din bază prin încercări succesive pînă la satisfacerea condiţiei $\Sigma K_i x_i = 1$. Dintr-un bilanţ termic se

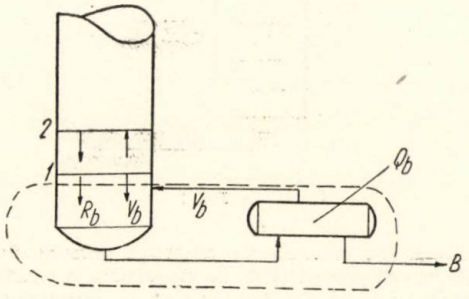


Fig. 2

calculează sarcina calorică a refierbătorului, apoi se trece la calcularea fiecărui echilibru din aproape în aproape, pînă cînd se ajunge la o compoziţie şi temperatură a fluxurilor, apropiată de aceea a zonei de alimentare.

Notînd cu R_b numărul de moli de lichid care părăsesc echilibrul *1* din baza coloanei, cu V_b numărul de moli de vapori care părăsesc refierbătorul şi cu B molii de efluent lichid din refierbător vom avea :

$$R_b = B + V_b \quad \text{(fig. 4)}$$

Făcînd o ipoteză pentru V_b, se calculează R_b (B este dat prin temă) şi apoi din $\Sigma K_i x_i = 1$ se află temperatura de pe talerul *1*.

Dacă bilanţul termic în jurul refierbătorului şi al talerului *1* este verificat, ipoteza valorii V_b este corectă şi deci şi calculul echilibrului *1*. În caz contrar se face altă ipoteză de V_b etc, pînă la satisfacerea bilanţului termic. Se procedează în continuare pentru talerul *2*, *3*, etc pînă la zona de alimentare.

Coloana de absorbţie

Pe baza ipotezei de raţie de ulei de absorbţie, presiune şi temperatură medie, se fixeaza numărul de echilibre teoretice şi se efectuează calculul după metoda clasică utilizînd cunoscutele diagrame K r e m s e r [4]. Dacă în zona de *alimentare acumularea* $\neq 0$, se modifică parametrii absorbţiei (numărul de echilibre teoretice şi raţia de ulei) pînă cînd se obţine din calculul coloanei de fracţionare pe baza noilor parametri, *acumulare* $= 0$ (practic).

Pentru a da o valoare practică principiilor teoretice de calcul, redăm mai jos mersul calculului tehnologic pentru cazul demetanizării gazelor cracate a unei instalaţii de cracare în fază mixtă.

Cantitatea de gaze : 67 t/zi

Compoziţia*) :	% greutate	kg/h	
C_1	15,60	436	
C_2'	3,02	84	468
C_2	13,78	384	
C_3	37,80	1 056	
C_4	20,60	575	
C_5+	9,20	257	
	100,00	2 792	

Se cere ca recuperarea de etilenă să fie de circa 85 %, iar puritatea de circa 95 % (impurităţile vor fi repartizate astfel : 3 % C_1 şi 2 % C_2).

Pentru a evalua repartiţia etilenei şi a etanului între vîrful şi baza coloanei, vom face uz de faptul că absorbţia este invers proporţională cu constanta de echilibru. Admiţînd

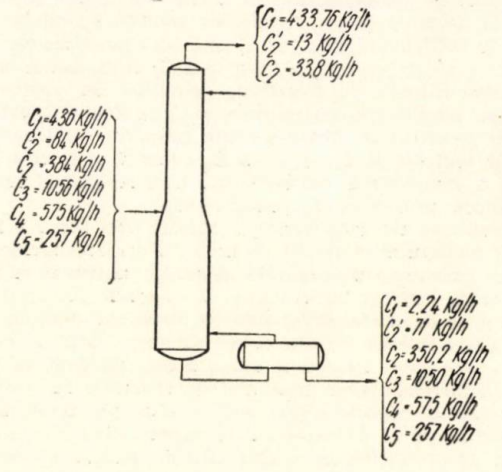


Fig. 3. Repartiţia componenţilor

că pierderile din fracţia C_2 în vîrful coloanei reprezintă 10 % din conţinutul acesteia în alimentare, calculul arată că cele 46,8 kg/h C_2 conţin 13 kg/h etilenă şi 33,8 kg/h etan.

*) În C_1 este înglobat şi hidrogenul : pentru a reduce numărul componenţilor, olefinele şi parafinele sînt înglobate în C_3, C_4, C_5+, ţinîndu-se seama de acest lucru la evaluarea constantelor de echilibru.

Tabela 1

Component	kg/h	M	kmoli/h	kmoli	Lichid				Vapori			
					% moli	kmoli/h	kg/h	x fr moli	% moli	kmoli/h	kg/h	y fr moli
C_1	436	16	27,2	33,80	3,98	3,202	51,3	0,0950	29,82	23,998	384,7	0,5140
C'_2	84	28	3,0	3,74	1,15	0,925	25,9	0,0272	2,59	2,075	58,1	0,0444
C_2	384	30	12,8	15,92	5,84	4,690	140,5	0,1380	10,88	8,110	243,5	0,1735
C_3	1056	44	24,0	29,80	12,27	13,890	611,0	0,4115	12,53	10,110	445,0	0,2165
C_4	575	58	9,91	12,40	9,72	7,820	453,0	0,2318	2,68	2,090	122,0	0,0448
C_5	257	72	3,57	4,34	4,04	3,250	234,0	0,0965	0,30	0,320	23,0	0,0068
Total	2792	—	80,48	100,00	42,00	33,777	1515,7	1,0000	58,00	46,703	1276,3	1,0000

Pe baza acestor date s-a stabilit repartiţia componenţilor redată în fig. 3.

Din considerente tehnico-economice, presiunea pe sistem va fi de 34 ata, iar cantitatea de ulei de absorbţie de 4 000 kg/h**). Drept ulei de absorbţie se întrebuinţează benzina cracată debutanizată, a cărei compoziţie calculată din curba experimentală a punctelor reale de fierbere ($P\,R\,F$) este următoarea***) :

	% moli	kg/h
C_5	10,10	272
C_6	26,70	856
C_7	18,50	688
C_8	13,93	592
C_9	11,70	560
C_{10}	14,30	756
C_{11}	4,77	276
	100,00	4 000

Ca temperatură medie a părţii superioare a coloanei (absorbţie) s-a luat 27,5°C, aceasta realizîndu-se prin răcire cu apă de puţ atît a uleiului sărac cît şi a fluxului de lichid din interiorul coloanei, la două nivele diferite (fig. 4).

Gazele bogate care alimentează sistemul sînt comprimate şi răcite la 30°C şi intră în coloana de 34 ata în zona de vaporizare. Aici are loc o vaporizare în echilibru care se calculează din :

$$L = \sum \frac{x_i}{1 + \frac{V}{L} K_i} \quad (K_i \text{ se ia la 34 ata şi 30°C}).$$

Tabela 2

Component	B kg/h	M	B kmoli/h	x	K 30°C 34 ata	$K_i x_i$
C_1	2,24	16	0,140	0,00158	9,85	0,01556
C_2	71,00	28	2,535	0,02852	3,7	0,10520
C_2	350,20	30	11,675	0,13120	2,8	0,36740
C_3	1056,00	44	24,000	0,27000	1,32	0,35700
C_4	575,00	58	9,910	0,11160	0,7	0,08030
C_5	515,25	72	7,160	0,08070	0,375	0,03230
C_6	852,06	86	9,910	0,11160	0,225	0,02510
C_7	687,06	100	6,870	0,07740	0,13	0,01005
C_8	591,74	114	5,190	0,05840	0,077	0,00450
C_9	559,94	128	4,370	0,04920	0,03	0,00147
C_{10}	755,96	142	5,330	0,06000	0,016	0,00096
C_{11}	275,99	156	1,770	0,01980	0,0008	0,00016
Total	6292,47		88,860	1,00000		1,00000

**În prima alternativă de calcul, care nu este redată s-a lucrat cu 3 000 kg ulei/h ; rezultatul calculului fiind nesatisfăcător s-a mărit cantitatea de ulei la 4 000 kg/h.

***Din cauza conţinutului de C_5 şi C_6 calculul arată că din uleiul de absorbţie se pierd prin vîrful coloanei 19 kg/h ; acestea s-ar putea recupera într-un absorbitor cu motorină lucrînd la 2—3 at.

Rezultatul calculului este redat în tabela 1.

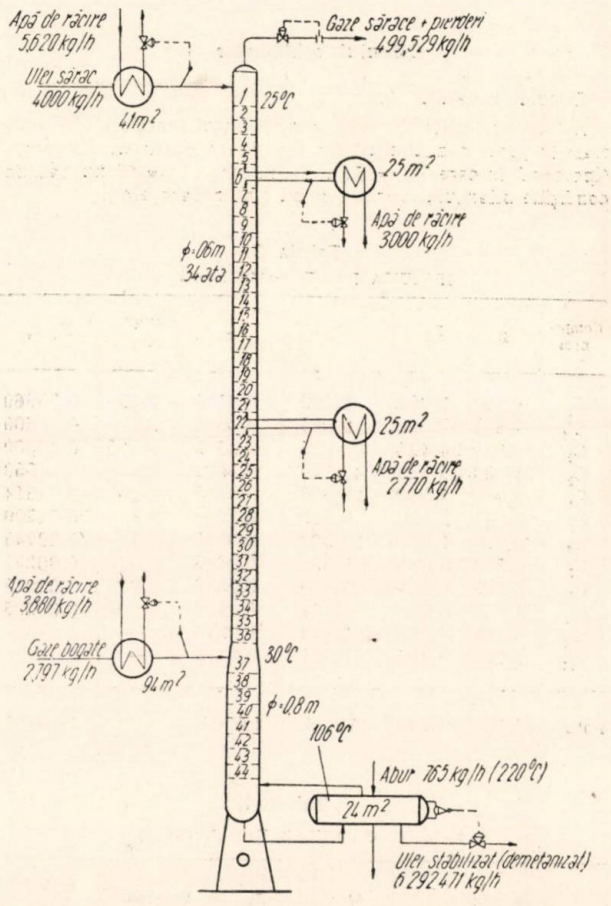


Fig. 4

Calculul coloanei de fracţionare

Determinarea temperaturii din refierbător. Aceasta se face cu ajutorul relaţiei $\Sigma K_i x_i = 1$, care, după cîteva ipoteze, a dus la următorul rezultat, redat în tabela 2 ; (în coloana 2 apar cantităţile de componenţi mai grei diminuate cu pierderile din vîrful coloanei, pierderi al căror calcul nu este redat aici).

Determinarea sarcinii refierbătorului

Calculînd entalpiile diferitelor fluxuri în jurul dublei coloane, se obţin valorile din fig. 5. Sarcina refierbătorului se

calculează la 353 170 kcal/h (notăm că 87 900 kcal/h reprezintă cantitatea de căldură ce trebuie preluată de răcitoarele intermediare pentru a menține temperatura medie de 27,5°C în absorbitor).

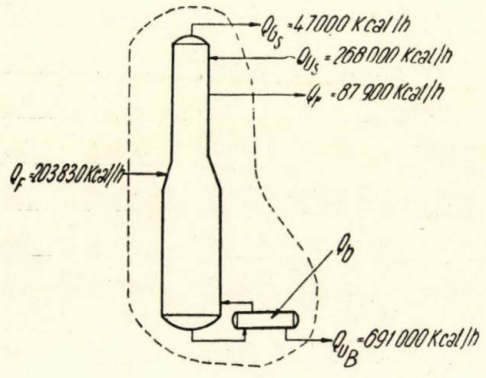


Fig. 5.

Calculul echilibrelor

Calculul talerului 1.

Aplicînd relațiile de echilibru, bilanțul termic și de materiale în jurul conturului din fig. 4., se obțin următoarele: (ipoteza *I*, în care $V_b = 53$ și *II*, în care $V_b = 62$ nu satisfac condițiile bilanțului termic și nu sînt redate aici).

Tabela 3

IPOTEZA III: $V_b = 66{,}5$ k moli

Component	B	V_b	R_b	x	K 70°C 34 ata	$K_i\ x_i$
C_1	0,140	1,032	1,172	0,0076	7,45	0,05660
C'_2	2,535	7,010	9,545	0,0614	2,7	0,16600
C_2	11,675	24,420	36,095	0,2322	1,875	0,43600
C_3	24,000	23,740	47,740	0,3072	0,890	0,27350
C_4	9,910	5,340	15,250	0,0983	0,46	0,04514
C_5	7,160	2,150	9,310	0,0600	0,2	0,01200
C_6	9,910	1,670	11,580	0,0745	0,1	0,00745
C_7	6,870	0,669	7,539	0,0485	0,049	0,00237
C_8	5,190	0,299	5,489	0,0353	0,025	0,00088
C_9	4,370	0,098	4,468	0,0288	0,002	0,00006
C_{10}	5,330	0,064	5,394	0,0347	—	—
C_{11}	1,770	0,008	1,778	0,0115	—	—
Total	88,860	66,500	155,360	1,0000		1,00000

Tabela 4

t=70 °C CALCULUL ENTALPIEI I_{R_b}

Component	M	^xR_b	kcal/kmoli	x. kcal/kmoli
C_1	16	0,0076	1200	9,1
C'_2	28	0,0614	2021	124,1
C_2	30	0,2322	2155	501,0
C_3	44	0,3072	3140	965,0
C_4	58	0,0983	4590	451,0
C_5	72	0,0600	5900	354,0
Ulei	110	0,2333	10200	2380,0
Total		1,0000		4784,2

$I_{R_b} = 4784{,}2$ kcal/kmoli

Bilanțul termic

$$R_b\, I_{R_b} + Q_b = V_b\, I_{V_b} + B \cdot I_B$$

$155{,}36 \cdot 4\,784{,}2 + 353170 - 66{,}5 \cdot 6\,082{,}7 + 88{,}86 \cdot 779{,}7$
$743\,000 + 353\,170 \simeq 405\,000 + 691\,000$
$1\,096\,170 \simeq 1\,096\,000$ diferență 0,088 %

Bilanțul termic se verifică, deci ipoteza de număr de moli de vapori ce urcă din refierbător $V_b = 66{,}5$ kmoli a fost bine aleasă.

Concluzie

Pe talerul *1* urcă din refierbător $V_b = 66{,}5$ kmoli vapori.
De pe talerul *1* cad $R_b = 155{,}36$ kmoli lichid.
Temperatura pe talerul *1* este 70°C.
Calculul talerului *2* (tabela 5)
Pentru a nu ocupa spațiu se vor prezenta numai ipotezele de moli care se verifică.

Tabela 5

NUMĂRUL DE MOLI DE VAPORI CARE SE RIDICĂ DE PE TALERUL 1 $V_1 = 69$ kmoli

Component	B	V_1	R_2	x	K 55°C 34 ata	$K_i\ x_i$
C_1	0,140	3,400	3,540	0,0238	6,65	0,1580
C'_2	2,535	9,950	12,485	0,0838	2,225	0,1870
C_2	11,675	26,180	37,855	0,2544	1,575	0,4020
C_3	24,000	16,400	40,400	0,2710	0,765	0,2070
C_4	9,910	2,710	12,620	0,0850	0,355	0,0319
C_5	7,160	0,720	7,880	0,0530	0,142	0,0076
C_6	9,910	0,447	10,357	0,0696	0,0675	0,0047
C_7	6,870	0,142	7,012	0,0471	0,028	0,0013
C_8	5,190	0,048	5,238	0,0352	0,0145	0,0005
C_9	4,370	0,003	4,373	0,0294	—	—
C_{10}	5,330	—	5,330	0,0358	—	—
C_{11}	1,770	—	1,770	0,0119	—	—
Total	88,860	60,000	148,860	1,0000	—	—

Tabela 6

CALCULUL ENTALPIEI LICHIDULUI CE COBOARĂ DE PE TALERUL 2

Component	M	x	kcal/kmoli	x. kcal/kmoli
C_1	16	0,0238	990	23,6
C'_2	28	0,0838	1 700	142,5
C_2	30	0,2544	1 810	461,0
C_3	44	0,2710	2 704	733,0
C_4	58	0,0850	3 970	338,0
C_5	72	0,0530	5 290	280,0
Ulei	110	0,2290	9 450	2.6°,9
Total		1,0000		4142,0,1

$I_{R_2} = 4140{,}1$ kcal/kmoli

Tabela 7

CALCULUL ENTALPIEI VAPORILOR CARE SE RIDICĂ DE PE TALERUL *1* $t = 70$°C $\pi = 34$ ata

Component	M	$^yV_1$	kcal/kmoli	^yV_i kcal/kmoli
C_1	16	0,05660	1 825	103
C'_2	28	0,16600	3 630	602
C_2	30	0,43600	3 930	1 712
C_3	44	0,27350	5 630	1 540
C_4	58	0,04514	7 130	322
C_5	72	0,01200	8 420	101
Ulei	91,6	0,01076	10 450	96
Total		1,00000		4 476

$I_{Vi} = 4\,476$ kcal/kmoli

Bilanţul termic

$$R_2\ I_{R2} + Q_b = V_1\ I_{V1} + B\ I_B$$

148,86 ·4 140,1 + 353170 = 60 x 4 476 + 88,86 x 7 797,9

616000 + 353170 = 278 200 + 691000

969 170 ≃ 969 200 diferenţă $\varepsilon = 0{,}003\,\%$

Bilanţul termic se verifică. Ipoteza de moli de vapori ascendenţi este bună.

Concluzie

Pe talerul *2* urcă $V_1 = 60$ kmoli vapori.
De pe talerul *2* coboară $R_2 = 148{,}86$ kmoli lichid.
Temperatura pe talerul *2* este 55°C.
Calculul talerului *3*.

Tabela 8

NUMĂRUL DE MOLI DE VAPORI CARE SE RIDICĂ DE PE TALERUL *2*: $V_2 = 48{,}5$ kmoli

Component	B	V_2	R_3	x	K 41C° 34 ata	$K_i x_i$
C_1	0,140	7,660	7,800	0,0 68	5,9	0,3345
C'_2	2,53	9,060	11,595	(,084·	1,917	0,1618
C_2	11,675	19,500	31,175	0,2264	1,40	0,3170
C_3	24,000	10,046	34,046	0,24 7	0,626	0,1550
C_4	9,910	1,550	11,460	0,0833	0,265	0,0020
C_5	7,160	0,369	7,529	0,0547	0, 987	0,0054
C_6	9,910	0,228	10,138	0,0738	0,0427	0,0031
C_7	6,870	0,063	6,933	0,0504	0,01721	0,0009
C_8	5,190	0,024	5,214	0,0380	0,0077	0,0003
C_9	4,370	—	4,370	0,0318	—	—
C_{10}	5,330	—	5,330	0,0398	—	—
C_{11}	1,770	—	1,770	0,0129	—	—
Total	88,860	48,500	137,360	1,0000		1,00000

Tabela 9

CALCULUL ENTALPIEI LICHIDULUI CARE COBOARĂ DE PE TALERUL *2* $t° = 41°C$

Component	M	x	kcal/kmoli	x kcal/kmoli
C_1	16	0,0568	802	45,6
C'_2	28	0,0844	1 425	120,2
C_2	30	0,2264	1 536	349,0
C_3	44	0,2477	2 378	589,0
C_4	58	0,0833	3 485	291.0
C_5	72	0,0547	4 740	259,0
Ulei	111	0,2467	8 780	2 170,0
Total		1,0000		3 823,8

$I_{R3} = 3\,823{,}8$ kcal/kmoli

Tabela 10

CALCULUL ENTALPIILOR VAPORILOR CARE SE RIDICĂ DE PE TALERUL *2* $t° = 55°C$ $\pi = 34$ ata

Component	M	y_{V_2}	kcal/kmoli	y_{V_2}' kcal/kmoli
C_1	16	0,1580	1 680	266
C'_2	28	0,1870	3 420	640
C_2	30	0,4020	3 680	1 480
C_3	44	0,2070	5 220	1 081
C_4	58	0,0319	6 730	210,8
C_5	72	0,0076	8 000	60,8
Ulei	90,8	0,0065	9 140	59,4
Total		1,0000		3 798,0

$I_{V2} = 3\,798$ kcal/kmoli

Bilanţul termic

$$R_3\ I_{R_3} + Q_b = V_2\ I_{V2} + B \cdot I_{LB}$$

137,36 x 3 823,8 + 353170 = 48,5 x 3 798 + 88,86 x 7 797,9

526000 + 353170 ≃ 188000 + 691000

879170 ≃ 879 000 diferenţa $\varepsilon = 0{,}019\,\%$

Bilanţul termic verificîndu-se, numărul de moli de vapori ce urcă pe talerul 3 a fost corect ales.

Concluzie

Pe talerul *3* urcă $V_2 = 48{,}5$ kmoli vapori.
De pe talerul *3* pleacă $R_3 = 137{,}36$ kmoli lichid.
Temperatura pe talerul *3* este 41°C.
Calculul talerului *4*.

Tabela 11

NUMĂRUL DE MOLI DE VAPORI CARE SE RIDICĂ DE PE TALERUL *3*: $V_3 = 35$ kmoli

Component	B	V_3	R_4	x	K 29°C 34 ata	$K_i x_i$
C_1	0,140	12,402	12,542	0,1014	5,29	0,53600
C'_2	2,535	1,015	3,550	0,0288	1,65	0,04760
C_2	11,675	15,053	26,728	0,2160	1,245	0,26900
C_3	24,000	5,430	29,430	0,2383	0,515	0,12304
C_4	9,910	0,770	10,680	0,0863	0,2	0,01725
C_5	7,160	0,189	7,349	0,0594	0,069	0,00410
C_6	9,910	0,108	10,018	0,0820	0,028	0,00227
C_7	6,870	0,032	6,902	0,0560	0,01	0,00056
C_8	5,190	0,001	5,191	0,0419	0,0043	0,00018
C_9	4,370	—	4,370	0,0326	—	—
C_{10}	5,330	—	5,330	0,0430	—	—
C_{11}	1,770	—	1,770	0,0143	—	—
Total	88,860	35,000	123,860	1,0000		1,00000

Tabela 12

CALCULUL ENTALPIEI LICHIDULUI CARE COBOARĂ DE PE TALERUL *4*

Component	M	x	kcal/kmoli	x kcal/kmoli
C_1	16	0,1014	624	63,2
C'_2	28	0,0288	1 152	33,2
C_2	30	0,2160	1 285	278,0
C_3	44	0,2383	2 060	498,0
C_4	58	0,0863	3 160	273,0
C_5	72	0,0594	4 300	265,0
Ulei	111	0,2698	8 050	2 175,0
Total		1,0000		3 585,4

$I_{R_4} = 3\,585{,}4$ kcal/kmoli

Tabela 13

CALCULUL ENTALPIEI VAPORILOR CARE VIN DE PE TALERUL *3* $t° = 41°C$ $\pi = 34$ ata

Component	M	y_{V_3}	kcal/kmoli	y_{V_3} · kcalα/kmoli
C_1	16	0,3345	1 530	512,0
C'_2	28	0,1618	3 240	524,0
C_2	30	0,3170	3 440	1090,0
C_3	44	0,1550	4 920	764,0
C_4	58	0,0220	6 030	133,0
C_5	72	0,0054	7 310	39,5
Ulei	90,6	0,0043	8 850	38,1
Total		1,0000		3 100,6

$I_{V3} = 3\,100{,}6$ kcal/kmoli

Bilanţul termic

$$R_4 I_{R4} + Q_b = V_3 I_{V3} + B I_B$$

123,86 x 3 585,4 + 353170 = 35 x 3 100,6 + 88,86 ·7 797,9
445000 + 353170 ≃ 108500 + 691 000
798 000 ≃ 799 500 diferenţă $\varepsilon = 0{,}167\%$

Bilanţul termic verificîndu-se, numărul de moli de vapori ce se ridică de pe talerul *3* şi vin pe talerul *4* a fost corect ales.

După cum reiese din calculul talerului *4*, temperatura acestuia va fi 29°C, faţă de 30°C iniţial presupusă pentru talerul de alimentare. Dată fiind eroarea la citirea valorilor K_i, concordanţa este satisfăcătoare şi în consecinţă, talerul *4* poate fi considerat drept taler de alimentare. Coloana va avea deci 5 echilibre teoretice în partea de fracţionare (4 talere teoretice plus refierbătorul).

Calculul părţii superioare a coloanei duble (absorbitorul).

Regimul de lucru fixat:

Presiunea: 34 ata

Temperatura medie: 27,5°C

Numărul de talere teoretice: 18

% recuperat din componentul cheie: 84,5%.

Pentru determinarea factorului de absorbţie (A) pentru componentul cheie şi pentru determinarea gradului de absorbţie (φ) pentru diferiţi componenţi, s-a utilizat diagrama Kremser din „*The science of Petroleum*", vol. II, pag 1565, fig. 21, pentru 18 T. T.

Tabela 14

$$\frac{L}{V} = A_{C_2}' \cdot K_{C_2}' = 0{,}85 \cdot 1{,}6 = 1{,}36$$

Component	Moli de la vaporizarea în echilibru	Moli de pe talerul ultim din desorbţie	Total kmoli/h	$\frac{L}{V} = AK$	K 27,5°C 34 ata	A	% absorbite (φ)
C_1	23,998	12,402	36,400	1,36	5,27	0,258	25,8
C_2'	2,075	1,015	3,090	1,36	1,60	0,85	84,5
C_2	8,110	15,053	23,163	1,36	1,2425	1,092	97,9
C_3	10,110	5,430	15,540	1,36	0,5130	2,65	100
C_4	2,090	0,770	2,860	1,36	0,195	6,98	100
C_5	0,320	0,189	0,509	1,36	0,066		100
C_6	—	0,108	0,108	1,36	0,026		100
C_7	—	0,032	0,032	1,36	0,0083		100
C_8	—	0,001	0,001	1,36	0,005		100
Total	46,703	35,000	81,703	—	—	—	—

Avînd % absorbite din fiecare component de către uleiul de absorbţie se va calcula cantitatea de gaze ce va fi absorbită din fiecare component, iar prin diferenţa faţă de gazele bogate, se va afla cantitatea de gaze sărace. Aceasta se va compara cu cantitatea de gaze sărace presupusă prin bilanţul preliminar pe dubla coloană.

Din rezultatele obţinute se constată o bună concordanţă între cantităţile de metan şi etilenă — presupuse prin bilanţul preliminar pe dubla coloană — care părăsesc absorberul ca gaze sărace şi între cantităţile de componenţi respectivi în gazele sărace rezultate din calculul absorbţiei. (La propan se constată că în condiţiile de lucru a coloanei, se absoarbe mai mult cu 17,2 kg/h. Aceasta constituie însă un avantaj, deoarece se recuperează mai mult din fracţiunea C_3, care este o fracţie valoroasă).

Verificarea cantităţii de ulei de absorbţie

Se foloseşte relaţia $L = A.K.V.$

în care:

A şi K sînt factorul de absorbţie şi constanta de echilibru pentru componentul cheie;

V — kmoli/h gaze rămase neabsorbite

$L = 0{,}85 \times 1{,}6 \times 28{,}031 \times 38{,}1$ kmoli/h.

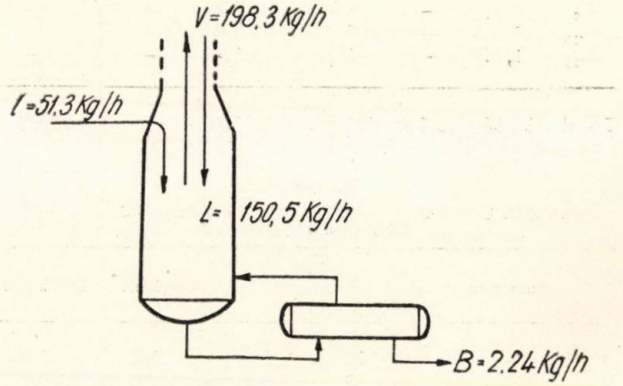
Greutatea moleculară medie a uleiului de absorbţie fiind 106 cantitatea de ulei de absorbţie în kg/h va fi:

$L = 38{,}1 \times 106 = 4\,040$ kg/h.

Acest rezultat este în bună concordanţă cu cantitatea de 4 000 kg/h ulei de absorbţie, care a fost dată prin temă.

Bilanţ de materiale pe componenţi

Pentru a vedea dacă se constată sau nu fenomenul de acumulare a diferiţilor componenţi în zona de alimentare, se vor efectua bilanţuri de materiale pentru componenţii care se separă, bilanţuri care vor cuprinde zona de alimentare. Nu se va constata acumulare cînd diferenţa dintre fluxurile de lichide şi vapori din zona de alimentare va fi egală cu cantitatea din componentul respectiv care este scos prin refierbător.

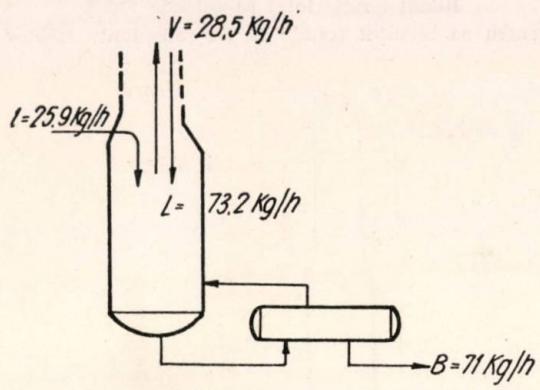


l	L	V	B	$L + l - B - V$	Observaţii
51,3	150,5	198,3	2,24	1,26	Spre vîrful coloanei pleacă cu 1,26 kg/h metan mai puţin decît am presupus (1433,76 kg/h).

Fig. 6. Bilanţ pentru metan

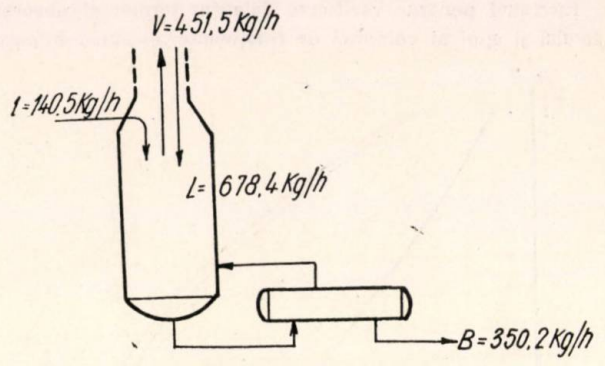
Tabela 15

Component	Gaze bogate kmoli/h	Gaze bogate kg/h	Gaze absorbite kmoli/h	Gaze absorbite kg/h	Gaze sărace kmoli/h	Gaze sărace kg/h	Gaze sărace presupuse kg/h	Diferenţă kg/h
C_1	36,400	583,0	9,400	150,5	27,0	432,5	433,76	−1,26
C_2'	3,090	86,0	2,612	73,2	0,478	13,4	13,00	+0,40
C_2	23,163	695,0	22,610	678,4	0,0553	16,6	33,80	−17,2
C_3	15,540	684,0	15,540	684,0	—	—	—	—
C_4	2,860	166,0	2,860	166,0	—	—	—	—
C_5	0,509	36,6	0,509	36,6	—	—	—	—
C_6	0,108	9,3	0,108	9,3	—	—	—	—
C_7	0,032	3,2	0,032	3,2	—	—	—	—
C_8	0,001	0,114	0,001	0,114	—	—	—	—
Total	81,703	2263,814	53,672	1801,314	28,031	462,5	480,56	18,06



l	L	V	B	$L+l-B-V$	Observaţii
25,9	73,2	28,5	71	—0,4	Spre baza coloanei pleacă cu 0,4 kg/h etilenă mai puţin decît am presupus 71 kg/h.

Fig. 7. Bilanţ pentru etilenă



l	L	V	B	$L+l-B-V$	Observaţii
140,5	678,4	451,5	350,2	17,2	Spre baza coloanei pleacă cu 17,2 kg/h etan mai mult decît am presupus (350,2 kg/h).

Fig. 8. Bilanţ pentru etan

La începutul calculului s-a presupus că prin vîrful coloanei va ieşi o anumită cantitate de gaze sărace şi pentru aceasta s-a presupus o anumită separare între vîrf şi bază. Cunoscînd, în urma calculului, cantitatea de gaze sărace care ies prin vîrf, precum şi compoziţia lor, putem determina cu exactitate din bilanţul de materiale cantitatea de ulei stabilizat ce iese din refierbător.

Pentru a determina cantitatea de lichid care iese din absorbitor şi intră în desorbitor, se va face un bilanţ de materiale pe absorber.

Se poate efectua acum bilanţul de materiale pentru partea superioară şi partea inferioară a dublei coloane.

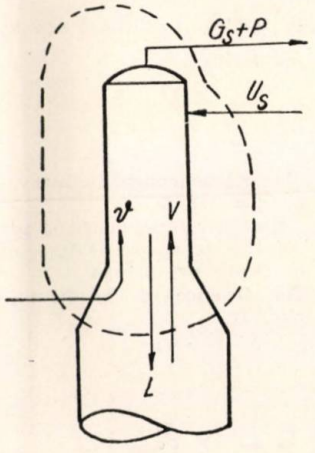
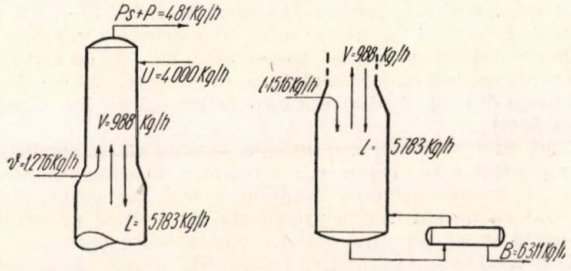


Fig. 9.



Intrări	*Ieşiri*	*Intrări*	*Ieşiri*
1 276	481	1 516	988
988	5 783	5 783	6 311
4 000			
6 264	6 264	7 299	7 299

Fig. 10

Tabela 16

Component	Intrări				Ieşiri			L Intrări-ieşiri
	V kg/h	V kg/h	U kg/h	Total kg/h	a kg/h	P kg/h	Total kg/h	
C_1	384,7	198,3	—	583,0	432,5	—	432,5	150,5
C'_2	58,1	28,5	—	86,6	13,4	—	13,4	732
C_2	243,5	451,5	—	695,0	16,6	—	16,6	678,4
C_3	445,0	239,0	—	684,0	—	—	—	684,0
C_4	122,0	44,6	—	166,6	—	—	—	166,6
C_5	23,0	13,6	272	308,6	—	13,75	13,75	249,85
C_6	—	9,3	856	865,3	—	3,94	3,94	861,36
C_7	—	3,2	688	691,2	—	0,936	0,936	690,264
C_8	—	0,114	592	592,114	—	0,253	0,253	591,861
C_9	—	—	560	560,0	—	0,052	0,052	559,948
C_{10}	—	—	756	756,0	—	0,035	0,035	755,965
C_{11}	—	—	276	276,0	—	0,003	0,003	275,997
Total	1 276,3	988,114	4 000	6264,414	462,5	18,969	481,469	5782,945

Efectuînd pentru verificare bilanţul termic al absorbitorului şi apoi al coloanei de fracţionare, obţinem bilanţul

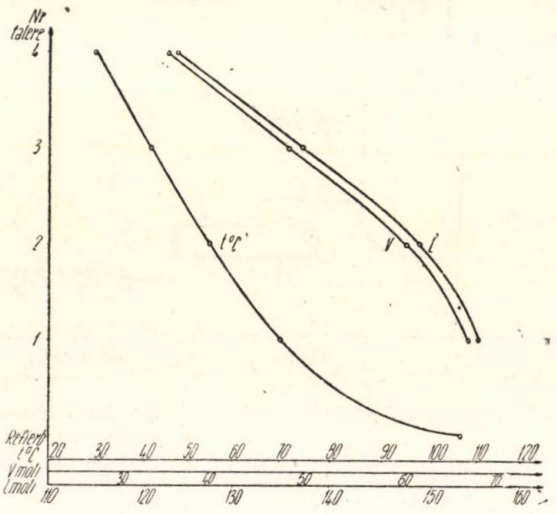


Fig. 11. Variaţia fluxurilor şi temperaturii în partea inferioară a coloanei duble

termic total (fig. 5) care, după cum se vede, este pe deplin satisfăcător.

Celelalte date tehnologice ale dublei coloane (diametru, suprafeţe de schimb, cantitate de apă etc.) se calculează după metodele convenţionale, ţinînd seamă de variaţia fluxurilor în coloana de fracţionare (aşa cum reiese din calculul echilibrelor) fig. 11 ; diametrul coloanei de fracţionare va fi calculat după sarcina de lichid, rezultînd $\varnothing = 0{,}8$ m în loc de $\varnothing = 0{,}45$ m cum ar reieşi din sarcina de vapori.

Datele tehnologice mai importante ale sistemului de demetanizare, aşa cum rezultă din aceste calcule, sînt cuprinse în schema din fig. 4 (distanţa între talere 0,5 m, iar eficacitatea 50 %).

După cum se vede, atît utilajul necesar cît şi condiţiile de regim sînt cele obişnuite în rafinării şi ca atare procedeul prezintă interes practic. Experimentarea pe scară pilot (coloană cu umplutură) a procedeului ar verifica principiul de calcul şi ar permite variaţia parametrilor (presiune şi raţie de ulei) în scopul măririi recuperării etilenei, de la 85 % la 90 % sau mai mult.

Bilanţ termic total pe coloana dublă

Pentru ca bilanţul termic să fie satisfăcut, trebuie ca:

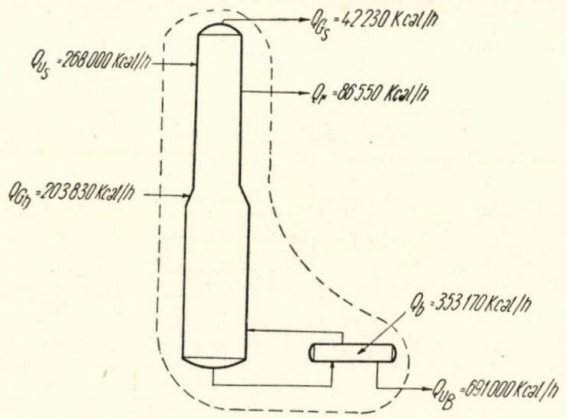


Fig. 12. Bilanţ termic total pe coloana dublă

$$Q_{G_b} + Q_{us} + Q_b = Q_{G_s} + Q_r = Q_{uB}$$

Intrări		*Ieşiri*	
Q	kcal/h	Q	kcal/h
Q_{G_b}	203830	Q_{G_s}	42230
Q_{us}	268000	Q_r	86550
Q_b	353170	Q_{uB}	691000
Total	825 000		5 220
Pierderi 0,63 %		Total	825 000

Deci bilanţul se verifică.

Bibliografie

1. *Goldstein F*, The petrochemical Industry, anul N.Y. 1953
2. * * *, Refiner, 1948
3. *Robu I. V.*, Principiile funcţionării şi proiectarea dublei coloane de absorbţie-desorbţie. Rev. Petrol şi Gaze, nr. 3/1956
4. * * *, The Science of Petroleum, Oxford, 1938, Vol. II.

CAUCIUC DIN ETILENĂ

Dr. I. Gavăt

Prin găsirea condiţiilor optime de obţinere la preţ scăzut a etenei din gaze sau fracţiuni petrolifere, devine posibilă fabricarea din olefine C_2 şi C_3 a cauciucurilor de tip polimer sau copolimer, cu proprietăţi apropiate sau depăşind pe cele ale cauciucului natural. Dintre acestea se menţionează polietilena (polipropilena) sulfoclorurată, poliizoprenul, cauciucul butadienă-stiren.

Cercetările pentru obţinerea unui cauciuc sintetic cu proprietăţi comparabile cu cele ale cauciucului natural au durat destul de mult, deoarece se insista în special la polimerizarea unui singur monomer, de exemplu butadienă, 2-clorbutadienă (cloropren), dimetilbutadienă şi aceasta după ce încercările de a realiza un cauciuc din izopren rămăseseră fără rezultat pozitiv.

Din aceste încercări rezultase un cauciuc mulţumitor prin polimerizarea cloroprenului, însă autovulcanizarea pe valţuri la prelucrare a dat mult de lucru ; abia în ultimul timp s-au găsit soluţi pentru eliminarea acestui defect. Din acest motiv mult timp nu s-au mărit capacităţile industriale în cele cîteva ţări (U.R.S.S. S.U.A., R. Cehoslovacă) care începuseră producţia acestui tip de cauciuc. Dintre aceste ţări se pare că numai S.U.A. a mărit producţia, datorită realizării unor tipuri noi de cauciuc cu proprietăţi superioare.

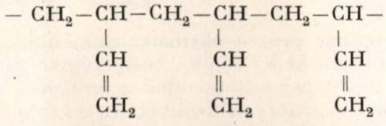
Ideea realizării unui cauciuc dintr-un singur monomer a persistat însă şi abia acum cîţiva ani s-a putut obţine un poliizopren cu proprietăţi asemănătoare cu cele ale cauciucului natural. La aceasta s-a ajuns prin două procedee de polimerizare diferite : 1) cu catalizatori K. Ziegler (Ameripol) şi 2) cu litiu metalic (Coral). Prin ambele procedee s-a ajuns la cauciucuri cu structura 1,4-cis, care este structura cauciucului natural. Aceste tipuri nu se produc încă industrial, însă este sigur că se depun eforturi mari pentru aceasta şi concomitent pentru găsirea unui procedeu cît mai economic de fabricare a izoprenului.

Cauciucul „Coral" are 93,8 % poziţii 1,4-cis şi 6,3 % poziţii

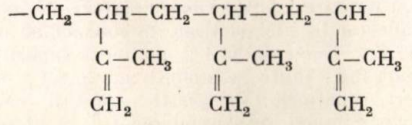
3,4-cis față de 97,8%, respectiv 2,2% în cauciucul natural [1]. Structura este asemănătoare cauciucului Hevea, după cum s-a determinat prin analiza în infraroșu și raze X, prin ozonolize, vîscozitate intrinsecă etc. Coralul nu absoarbe așa ușor oxigenul ca Hevea, are o stabilitate termică mai mare și este mai rezistent la sfîșiere.

Cauciucul „Ameripol SN" are, după adăugare de cantități mici de lecitină sau trietanolamină și vulcanizare, următoarele proprietăți asemănătoare cu Hevea [2]: elasticitate mare, histerezis mic, comportare bună în serviciu (anvelope); aceste însușiri le posedă și cauciucul „Coral".

G. Wilke [3] arată că se poate polimeriza butadiena și izoprenul în prezență de esteri ai acidului titanic și trialchilaluminiu, drept catalizator. Spre deosebire de catalizatorii Ziegler, aceștia nu mai dirijează la structura cis-1,4. Din butadienă se obține poli-1,2-butadiena cu structura:



iar din izopren se formează poli-3,4-izopren:



Acești polimeri, deși au caracter de cauciuc se autooxidează foarte ușor. Se poate acum înțelege marea importanță a catalizatorilor stereospecifici pentru obținerea unei anumite structuri.

Un alt cauciuc preparat dintr-un singur monomer poate fi considerată și polietilena sulfoclorurată, deși polimerul suferă ulterior tratamentul cu bioxid de sulf și clor. Acest cauciuc este foarte stabil la lumină, oxigen și ozon, are bună rezistență la flexionări repetate, la abraziune, la sfîșiere, la chimicale etc; prin inerția chimică se apropie de opanol, iar prin stabilitate la solvenți de perbunan. În afară de utilizările în locul cauciucului sau în amestec cu cauciucul, polietilena sulfoclorurată permite obținerea unor lacuri cu proprietăți excepțional de bune.

Polipropilena se poate sulfoclorura ca și polietilena: proprietățile noului polimer obținut prin această modificare nu sînt încă cunoscute: sulfoclorurarea polipropilenei și determinarea caracteristicilor produșilor rezultați constituie una din preocupările ICECHIM-ului.

În această perioadă s-a trecut la copolimerizări și pentru că se obțineau unele rezultate cu butadienă (cauciucurile Buna, SK) s-a menținut acest monomer și s-a variat comonomerul: stiren, nitrilacrilic, izobutilena etc. În acest mod s-au putut obține cauciucuri cu proprietăți satisfăcătoare prin aranjarea raportului între monomeri sau prin modificarea metodei de lucru, de exemplu: polimerizarea la rece.

Prețul acestor cauciucuri era însă relativ mare și scăderea lui depindea de o producție ieftină de butadienă, care este componentul principal. Fabricarea butadienei din alcool convenea numai țărilor cu potențial agricol mare sau cu resurse de etilenă (alcool prin hidratare directă) pe bază de produse petroliere. Punerea la punct a procesului de fabricare a butadienei prin dehidrogenarea *n*-butanului a permis o scădere a prețului butadienei. Butanul nu există în nici o țară în cantitate suficientă și de aceea se caută încă procedee noi de obținere a butadienei la un preț scăzut.

Se întrevăzuse de mult posibilitatea obținerii butadienei prin dimerizarea etenei, trecînd prin *n*-butenă. Procedeele de preparare a butenei se bazau în principal pe dimerizarea termică a etenei:

$$2\ CH_2=CH_2 \rightarrow CH_2-CH_2-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-CH=CHCH_3$$

Polimerizarea termică a etenei începe la 350...400°C [4] dar cel mai bun randament obținut în butenă a fost de 30% față de etena reacționată [5], restul fiind produse lichide sau solide ceroase. Temperaturi mai ridicate conduc la randamente și mai mici, iar prin folosirea unor catalizatori s-au putut obține numai lichide cu punct de fierbere pînă la 400...500° (nichel, cobalt, fier pe Kieselgur, nichel Raney, trioxid de molibden pe silicagel, clorură de aluminiu etc.). Dimerizarea s-a putut realiza cu oarecare succes utilizînd nichelul sau cobaltul depuse pe suport Kieselgur și la 300°C. În 1932, s-a descoperit [6] un catalizator foarte activ pentru dimerizare pe bază de cobalt depus pe cărbune. Acest catalizator a fost experimentat după 15 ani, într-o instalație semiindustrială, cu rezultate bune [7]. Încercările s-au făcut prin îmbibarea cărbunelui activ cu azotat de cobalt și apoi încălzire la 300°C. Catalizatorul conținea 17% cobalt și era complet stabil la aer. S-a utilizat etenă special purificată (peste 99,5%) conținînd mai puțin de 0,001 moli % oxigen și mai puțin de 0,02% substanțe cu punct de fierbere mai ridicat decît al etenei. Oxigenul, hidrogenul sulfurat, oxidul de carbon și acetilena otrăvesc catalizatorul. Activarea și regenerarea catalizatorului s-a făcut cu hidrogen la 300°C timp de 3 — 6 ore. Rezultate optime s-au obținut la 100°C și 56 at, cînd conversia etilenei la butilenă este de 75 — 80%, restul fiind dimeri, trimeri etc. Se formează atît butena-1 cît și butena-2, proporția dintre ele depinzînd de activitatea catalizatorului și de condițiile de reacție.

Butadiena se poate obține, după cum se știe, și direct din etenă la o temperatură mai ridicată (circa 700°C):

$$2\ CH_2=CH_2 \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2$$

La această temperatură nu se pot evita însă reacții secundare de transformare a butadienei formate în hidrocarburi aromatice, care micșorează randamentul. Este cert că această reacție va fi încă cercetată pentru că este cea mai simplă și mai economică cale de obținere a butadienei.

Dimerizarea etenei la butena-1 a fost realizată de curînd de K. Ziegler și colaboratorii săi [8], [9] cu randament cantitativ, în prezența trietilaluminiului drept catalizator, la temperatura de 100°C și presiunea de 100 at, conform reacțiilor:

$$C_2H_5\cdot al + CH_2=CH_2 \rightarrow C_2H_5-CH_2-CH_2-al \xrightarrow{CH_2=CH_2}$$

$$CH_3CH_2CH=CH_2 + C_2H_5\,al$$

În reacția de mai sus s-a folosit drept cocatalizator urme de nichel, cobalt, platină (sub formă coloidală), fără de care se formează alchili superiori de aluminiu (hexil, octil etc, din care se pot obține ulterior α-olefinele respective.).

Butena-1 se poate obține din etilenă, cu randament foarte bun și la presiunea normală, la 70...90°C [10]; catalizatorii folosiți sînt titanatul respectiv, zirconatul de butil și trietilaluminiu, în amestec de hidrocarburi ca solvent. În aceste condiții se formează 2/3 α-butena și 1/3 β-butena; acest raport poate fi modificat dacă se aleg alte condiții de lucru. Cu alți esteri ai acidului titanic, respectiv zirconic, se obține de asemenea butenă, însă cu randamente mai mici.

K. Ziegler și colaboratorii săi arată într-o altă lucrare [11] că butena-1 poate fi obținută și la presiune normală sau ușor ridicată la 180...200°C, numai în prezență de trietilaluminiu: se formează simultan și cantități mici de hexenă-1 și octenă-1, de altfel ca și în cazul lucrării [10].

Rămîne de văzut care din aceste procedee va fi mai economic pentru aplicare pe scară industrială.

Într-o altă lucrare [12] K. Ziegler arată că, prin același procedeu, din etilenă și propilenă se obține 2-metil-butenă-1, care prin dehidrogenare dă izopren. În comparație cu celelalte procedee de fabricare a izoprenului, metoda indicată de K. Ziegler este extrem de atrăgătoare prin ușurința cu care se poate obține acest monomer și prețul de cost scăzut, chiar în comparație cu procedeul de fabricare a izoprenului din 2-metilbutan, existent în fracțiunile ușoare de benzină. Singura dificultate pare să fie însă manipularea alchililor de aluminiu care sînt toxici și se aprind ușor în prezența oxigenului din aer. Tri-izobutilaluminiul este ceva mai stabil și mai puțin toxic, dar este mai puțin reactiv decît trietilaluminiul. Păstrarea alchilaluminiului sub atmosferă de azot sau argon uscate și complet lipsite de oxigen, oferă suficientă securitate. De curînd a apărut o lucrare [13] care tratează despre manipularea acestor produși, toxicitatea lor, protecția, distrugerea lor în caz de nevoie, stingerea incendiilor provocate

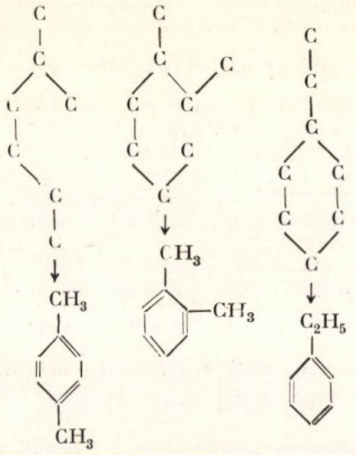
de ele şi despre materialele de construcţie pentru instalaţiile de fabricare industrială.

Pentru ţările care nu posedă sau au numai rezerve mici de butan, dimerizarea etilenei este soluţia salvatoare pentru obţinerea butenei, respectiv butadienei la un preţ avantajos. Chiar dacă procedeul catalitic de cracare a produselor petrolifere permite realizarea unor concentraţii mai mari de butene în gazele rezultate, totuşi trebuie să accentuăm că prin acelaşi procedeu se pot obţine gaze cu un conţinut în etilenă de 30 — 40 %, care separată şi dimerizată ar conduce la o cantitate mult mai mare de butenă pe tona de produs petrolifer cracat.

Din butenă se pot obţine alte produse interesante care ar permite fabricarea economică a unor intermediari sau produse finite, cum ar fi de exemplu dimerul butenei: acesta prin aromatizare trece în xileni şi etilbenzen [11]:

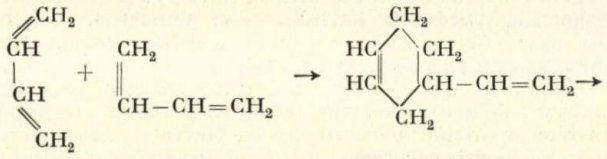
$$2\ CH_3CH_2CH{=}CH_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_3{-}CH_2{-}C{=}CH_2 \\ | \\ CH_3CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \end{matrix}$$

conform schemei:

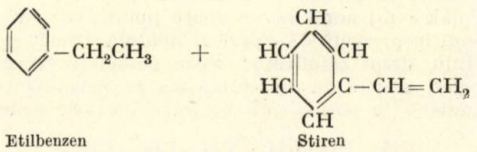


Cantităţile indicate pentru fiecare produs sînt următoarele: *p*-xilen 55 %, *o*-xilen 26 %, etilbenzen 19 %, *m*-xilen nu se formează. În această situaţie separarea componenţilor din amestec este uşor realizabilă, iar valorificarea lor este bine cunoscută: *p*-xilen → acid tereftalic; *o*-xilen → anhidridă ftalică; etilbenzen → stiren.

Este deci posibilă o altă valorificare a butenelor cu obţinerea unor intermediari pentru terilenă, alchidali, plastifianţi, cauciucuri. Am arătat că aceşti intermediari se obţin din dimerul butenei; într-o altă lucrare [14] s-a studiat obţinerea stirenului din dimerul butadienei, conform reacţiilor:



4-vinil-ciclohexenă-1



Etilbenzen Stiren

Condiţiile optime pentru obţinerea dimerului sînt: catalizator acid fosforic pe Kieselgur, temperatura 350°C şi presiunea 3,5 at în sistem continuu, cînd se formează 27 % dimer şi 6 % polimeri superiori: restul butadienei rămîne netransformată. Sistemul de lucru pe şarjă în autoclavă rotativă nu este indicat din cauza timpului de contact prea mare, care favorizează formarea polimerilor superiori. De exemplu, pe acelaşi catalizator la 235° şi timp de contact 30 minute, se formează 47,2 % dimer şi 35,1 % polimeri superiori, iar la timp de contact 150 minute se produce numai 8,4 % dimer şi 50,9 % polimeri superiori. În aceste condiţii conversia butadienei este mai mare, însă randamentul în dimer este mult mai mic.

Dehidrogenarea vinilciclohexenei la stiren s-a efectuat pe un catalizator de crom pe alumină (8 % Cr_2O_3 şi 92 % Al_2O_3) în prezenţă de hidrogen sau azot; la 400°C (H_2) se formează 71 % etilbenzen şi 4 % stiren, iar la 500°C (H_2) 56 % etilbenzen şi 14 % stiren. În prezenţa hidrogenului se obţin rezultate mai bune la dehidrogenare decît cu azot ca gaz de transport.

Formarea etilbenzenului arată că se produce o migrare a hidrogenului în vinilciclohexenă, pe lîngă reacţia de dehidrogenare.

Autorii îşi propun să amelioreze randamentul reacţiilor de dimerizare şi de dehidrogenare prin studierea altor condiţii de lucru.

Din cele arătate mai sus rezultă că din etilenă se poate ajunge la obţinerea ambilor monomeri necesari la fabricarea cauciucului butadienă-stiren, precum şi o serie întreagă de alte produse, după cum se arată în fig. 1.

Avînd în vedere posibilităţile arătate mai sus de a se obţine cauciucuri sintetice cu proprietăţi foarte bune prin folosirea unei singure materii prime, etilena, pentru fabricarea butadienei şi stirenului şi a unui amestec de etilenă şi propilenă pentru izopren, merită toată atenţia rezolvarea sepa-

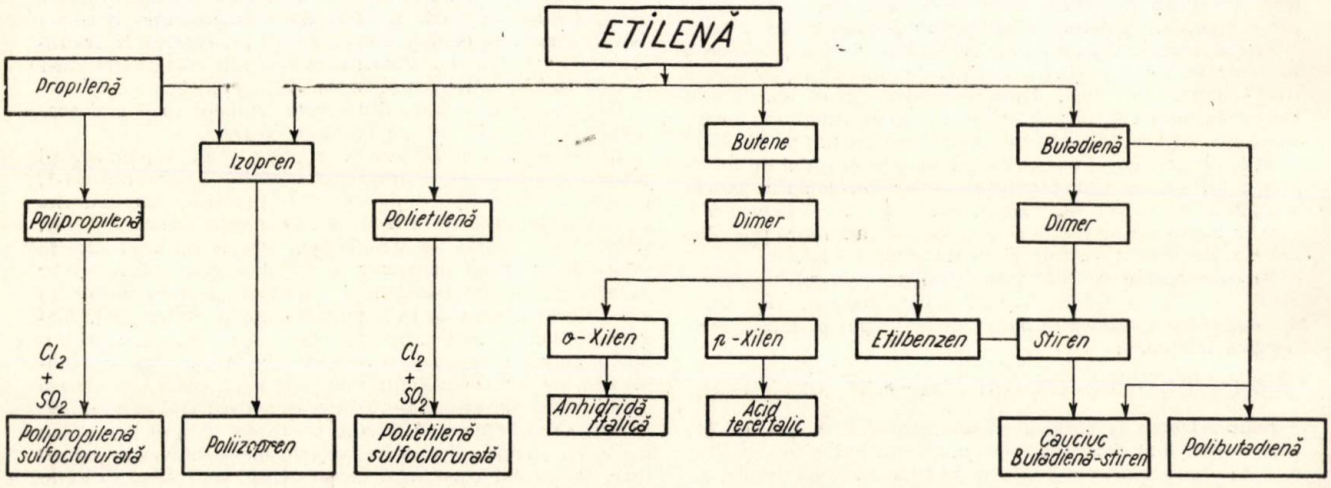


Fig. 1 Produse obţinute din etilenă şi cu valorificare în special la fabricarea cauciucului

rării acestor olefine pe o cale cît mai economică pînă la puritatea cerută. Se ştie că din aceste olefine se pot fabrica şi o serie de alte produse din care se menţionează numai glicol, poliglicoli, etanolamine, dicloretan, polietilenă, polipropilenă etc.

Importanţa etilenei pentru fabricarea acestor produse a făcut pe Ch. Bost [15] să reconsidere întreaga problemă a separării etilenei din gazele de cracare, care conţin 4 — 5% etilenă, sau rezultată prin cracări speciale, cînd etilena atinge concentraţia de 30 — 40%. Ca exemplu pentru ultimul caz se dă următoarea compoziţie a gazului brut, după separarea produselor lichide :

Hidrogen	10 % (vol)
Metan	23 % (vol)
Etilenă	30 % (vol)
Etan	7 % (vol)
Hidrocarburi C_3	18 % (vol)
Hidrocarburi C_4	12 % (vol)
	100

Acest gaz este comprimat la 15 kg/cm² şi după spălarea hidrogenului sulfurat în dietanolamină şi sodă, reţinerea

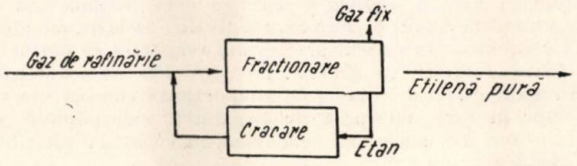


Fig. 2.

hidrocarburilor C_3 şi C_4 într-o fracţiune de petrol, şi simplă fracţionare, conţine 40% etilenă utilizabilă direct pentru anumite produse. Pentru obţinerea etilenei pure, fracţiunea cu 40% se supune următoarelor operaţii :

1. Uscarea avansată prin spălare în trietilenglicol şi apoi uscare pe alumină.

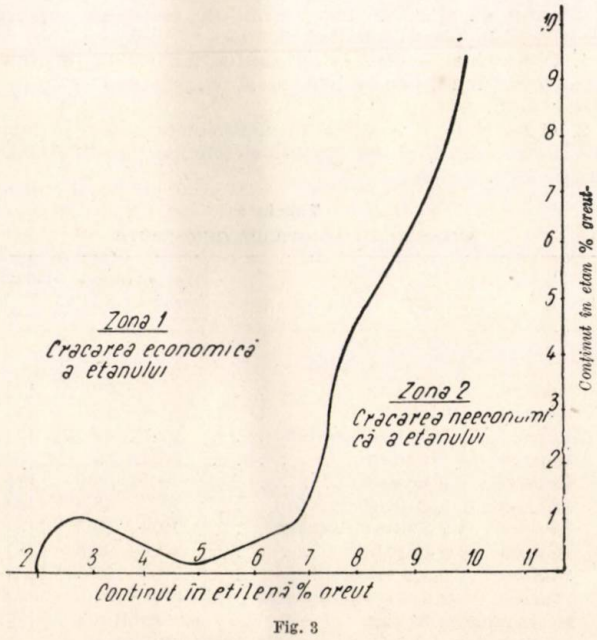


Fig. 3

2. Eliminarea urmelor de acetilenă prin spălare cu un absorbant sau prin hidrogenare catalitică la etilenă.

3. Răcire la —50°C (chiar—100°C) şi distilare sau absorbţie fracţionată pentru separarea hidrogenului şi metanului.

4. O nouă distilare la rece pentru obţinerea unei etilene de 98 — 99% puritate.

Atingerea purităţii de 98 — 99,9% implică separarea etanului şi pentru mărirea randamentului instalaţiilor de cracare, Bost propune cracarea acestui etan şi introducerea gazelor rezultate în circuitul gazelor de rafinărie, înainte de fracţionare conform fig. 2.

Prin fracţionarea unei tone de gaze rezultate de la cracarea catalitică (cu 7% etilenă) se pot recupera 60 kg etilenă, iar din etanul existent în aceste gaze (14%) se mai pot obţine prin cracare încă 90 kg etilenă.

În funcţie de conţinutul în etilenă şi etan al gazului care stă la dispoziţie, Bost a întocmit un studiu economic în care arată în ce condiţii este sau nu cazul să se facă cracarea etanului. „Rezultatul acestui studiu este rezumat în fig. 3, unde se disting două zone : zona 1, în care simpla extracţie a etilenei existente este operaţia cea mai economică, de exemplu un gaz care conţine 8% etilenă şi 3% etan nu prezintă interes pentru cracarea etanului ; în zona 2, este invers, de exemplu un gaz care conţine 8% etilenă şi 6% etan va da etilenă mai ieftină dacă se crachează etanul şi mai scumpă dacă se separă etilena preexistentă (linia de demarcare a celor două zone depinde de condiţiile economice generale şi de capacitatea instalaţiei)".

Cracarea etanului se face la circa 550°C în tuburi de oţel special, deoarece temperatura metalului ajunge la cira 800°C ; gazele rezultate conţin circa 40% etilenă şi se răcesc puternic înainte de a fi amestecate cu gazele de rafinărie.

Concluzii

Prin găsirea condiţiilor optime de obţinere la preţ scăzut a etenei din gaze sau fracţiuni petrolifere, devine posibilă fabricarea din olefine C_2 şi C_3 a cauciucurilor de tip polimer sau copolimer, cu proprietăţi apropiate sau depăşind pe cele ale cauciucului natural.

Dintre acestea se menţionează : polietilena (polipropilena) sulfoclorurată, poliizoprenul, cauciucul butadienă — stiren.

Bibliografie

1. *Stavely F. W.* şi colaboratori. Ind. Eng. Chem, 48, 1956 nr. 4 (aprilie), p. 778 — 783.
2. *Horne E. S., Kiehl J. P.* şi colaboratori, Ind. Eng. Chem. 48, 1956, nr. 4 (aprilie), p. 784 — 791.
3. *Wilke G.*, Angew. Chem. 68, 1956, nr. 8, p. 306.
4. *Wheeler V. R.* şi *Wood. L. W. J.* Chem. Soc., 1930, p. 1819 — 1828.
5. *Storch H. H.*, J. Am. Chem. Soc., 57, 1935, p. 2598—2601.
6. *Schuster C.*. Z. Elektrochemie, 38, 1932, p. 614— 618.
7. *Cheney H. A., Mc. Allister S. H.* şi colaboratori, Ind. Eng., 42, 1950, nr. 12, p. 2580 — 2586.
8. *Ziegler K., Holzkamp E. Breil H, Martin H.* Angew. Chem. 67, 1955, nr. 19/20 (octombrie), p. 543.
9. *Ziegler K.*, Brennestoff-Chemie, 1954, nr. 21/22 (noiembrie) p. 321.
10. *Martin H.*, Angew. Chem. 68, 1956, nr. 8, p. 306
11. *Ziegler K.* şi colaboratori : Angew. Chem. 62, 1952, p. 323 — 329.
12. *Ziegler K.*, Angew. Chem., 68, 1956, nr. 23 (decembrie) p. 726.
13. *Knap J. E., Leech R. E.* şi colaboratori, Ind. Eng. Chem. 1957, nr. 5 (mai), p. 874 — 879.
14. *Komarewsky V. I., Reng J. C.* şi colaboratori, Chimie et industrie, 70, 1953, nr. 6 (decembrie), p. 1074 — 1077
15. *Bost Ch.*, L'Industrie du Pétrole et de la Pétrochimie, 1957 (aprilie) p. 55 — 57.

SEPARAREA CICLOHEXANULUI DIN BENZINĂ PRIN RECTIFICARE

Ing. F. Gotthard

Se expun condiţiile în care este posibilă separarea ciclohexanului din benzină, prin rectificare şi modul în care poate fi prevăzut randamentul în ciclohexan, din compoziţia materiei prime. Eliminarea impurităţii principale, a 2,4-dimetilpentanului, din fracţiunea 80...82°C este condiţionată de conţinutul în benzen al fracţiunii 72...82°C, ceea ce se verifică şi experimental.

Posibilitatea fabricării răşinilor poliamidice pornind de la ciclohexan a pus problema obţinerii acestei hidrocarburi şi la noi, din resurse interne, pe scară industrială. Problema folosirii benzinelor româneşti ca materie primă pentru obţinerea ciclohexanului a fost pusă încă de mult de acad. prof. dr. C. D. Neniţescu, pe baza conţinutului ridicat de naftene şi a cantităţilor mari în care apare la noi fracţiunea de benzină cu limite de fierbere 60...95°C.

Separarea hidrocarburilor individuale din benzina cu limite de fierbere 60...95°C şi în special separarea ciclohexanului din această fracţiune printr-un procedeu aplicabil industrial prezintă dificultăţi mari din cauza numărului mare de componenţi din amestecul natural şi a proprietăţilor fizice mult asemănătoare ale acestora cu cele ale ciclohexanului. De aceea ciclohexanul se obţine azi ori pe calea hidrogenării din benzen [1], ori pe calea separării prin rectificare dintr-o fracţiune îngustă de benzină ce a suferit transformări chimice ca izomerizări [2, 3], cracări termice [1], ciclizări [4], care au ca scop îmbogăţirea amestecului supus rectificării în ciclohexan, respectiv îndepărtarea unor componenţi care îngreuiază separarea. Au fost executate cercetări ample a unor procedee de separare a hidrocarburilor pure din fracţiunea C_6 prin scheme tehnologice cuprinzînd rectificări extractive cu anilină şi rectificări continue simple [5]. Toate aceste procedee obţin ciclohexanul nu numai separînd cantitatea preexistentă în benzină, ci valorificînd şi restul amestecului în vederea chimizării ei, fie transformînd o parte din metilciclopentanul preexistent în ciclohexan, fie separînd şi alte hidrocarburi individuale care prezintă importanţă ca materie primă în industria chimică (ca *n*-hexan, *i*-hexanii, benzenul).

Cu tot progresul realizat în ultimul timp în domeniul procedeelor de separare prin termodifuziune, hipersorbţie, cromatografie etc., operaţia de separare fizică folosită aproape exclusiv în toate aceste scheme tehnologice care includ operaţii chimice pentru obţinerea ciclohexanului din benzină, este, rectificarea. Fie că este vorba de amestecul natural, fie de un amestec în care concentraţia relativă a componenţilor este modificată prin reacţii chimice, problema separării propriu-zise este rezolvată prin operaţia de rectificare. Condiţiile în care o asemenea separare este posibilă sau nu, determină la rîndul ei alegerea condiţiilor de lucru ale operaţiilor chimice din cadrul procedeului respectiv de obţinere a ciclohexanului şi, în general, întreaga schemă tehnologică. Din acest punct de vedere este importantă cunoaşterea condiţiilor în care separarea ciclohexanului este posibilă prin rectificare, din amestecul de hidrocarburi care au volatilităţi apropiate.

Proprietăţile fizice importante ale componenţilor amestecurilor naturale de hidrocarburi cu puncte de fierbere între 35 şi 100°C sînt redate în tabela 1.

Amestecurile azeotrope cunoscute care se formează în amestecul acestor hidrocarburi sînt redate în tabela 2.

Pentru orientarea mai clară în succesiunea punctelor de fierbere ale componenţilor şi amestecurilor azeotrope, aceste date sînt reprezentate în fig. 1.*).

Din această diagramă se observă că amestecul poate fi separat cu ajutorul unei coloane de rectificare suficient de eficace în patru fracţiuni distincte, şi anume:

1. O fracţiune uşoară ce nu conţine naftene C_6, distilînd între punctul iniţial de fierbere al amestecului şi aproximativ 64°C.

2. O fracţiune ce conţine tot metilciclopentanul, pe lîngă alte hidrocarburi, şi nu conţine ciclohexan, distilînd între 64 şi 72°C.

Tabela 1

PROPRIETĂŢILE FIZICE IMPORTANTE ALE COMPONENŢILOR AMESTECURILOR NATURALE DE HIDROCARBURI CU PUNCTE DE FIERBERE ÎNTRE 35 şi 100°C

Hidrocarbura	p.f. °C	d_4^{20} g/cm³	n_D^{20}	p. an. °C	Indic. liter. nr.
n-pentan	36,07	0,6262	1,3575	71,7	[6]
2,2-dimetilbutan	49,74	0,0492	1,3688	81,2	[6]
2,3-dimetilbutan	57,99	0,6616	1,3750	71,9	[6]
2-metilpentan	60,27	0,6532	1,3715	74,6	[6]
3-metilpentan	63,28	0,6643	1,3765	69,3	[6]
n-hexan	68,74	0,6594	1,3749	69,1	[6]
2,2-dimetilpentan	79,20	0,6739	1,3822	79,3	[6]
2,4-dimetilpentan	80,50	0,6727	1,3805	78,7	[6]
2,2,3-trimetilbutan	80,88	0,6901	1,3894	72,2	[6]
3,3-dimetilpentan	86,08	0,6933	1,3910	69,7	[6]
n-heptan	98,4				
2,3-dimetilpentan	89,78	0,6951	1,3920	68,1	[6]
2,2,4-trimetilpentan	99,2				
ciclopentan	49,26	0,7454	1,4065	16,6	[6]
metilciclopentan	71,81	0,7486	1,4098	34,0	[6]
1,1-dimetilciclopentan	87,85	0,7545	1,4136	45,0	[6]
1,3-dimetilciclopentan trans.	90,77	0,7448	1,4089		[6]
1,3-dimetilciclopentan inac.	91,05	0,7460	1,4095	48,8	[6]
1,3-dimetilciclopentan cis.	91,73	0,7488	1,4107		[6]
1,2-dimetilciclopentan trans.	91,87	0,7514	1,4120	46,7	[6]
1,2-dimetilciclopentan cis.	99,53	0,7726	1,4222	47,8	[6]
Ciclohexan	80,75	0,7786	1,4262	31,0	[6]
Benzen	80,2	0,8790	1,5011	−30	[6]

Tabela 2

AMESTECURI AZEOTROPE CUNOSCUTE

Hidrocarburile		p. f. °C azeotrop	% g comp. A.	Indicativ literatură
A	B			
Benzen	*n*-hexan	68,9	19	[7]
Benzen	Ciclohexan	77,5	55	[8]
Benzen	Metilciclopentan	71,4	10	[8]
Benzen	*n*-hexan	68,87	5	[8]
Benzen	*n*-hexan	neazotrop		[8]
Benzen	2,4-dimetilpentan	75,2	48,4	[8]
Benzen	2,3-dimetilpentan	79,2	79,5	[8]
Benzen	*n*-heptan	80,1	99,3	[8]
Benzen	2,2,3-trimetilbutan	76,6	50,5	[8]
Benzen	2,2,4-trimetilpentan	80,1	97,9	[8]
Metilciclopentan	*n*-hexan	azeotrop cu p. f. minim		[8]
Ciclohexan	2,2,3-trimetilbutan	80,2	47,8	[8]
Benzen	Metilciclopentan	71,65	13	[9]

3. O fracţiune ce conţine tot ciclohexanul în amestec cu alte hidrocarburi dar nu conţine metilciclopentan, distilînd între 72 şi 82°C.

*) Construită după indicaţiile prof. Em. A. Bratu

4. O fracţiune grea, ce nu conţine naftene cu şase atomi de carbon, distilînd peste 82°C.

Diagrama de rectificare (temperatură în corpul coloanei — volumul distilatului) ce se obţine prin rectificarea amestecului format din componenţii fracţiunii a treia, ciclohexanice

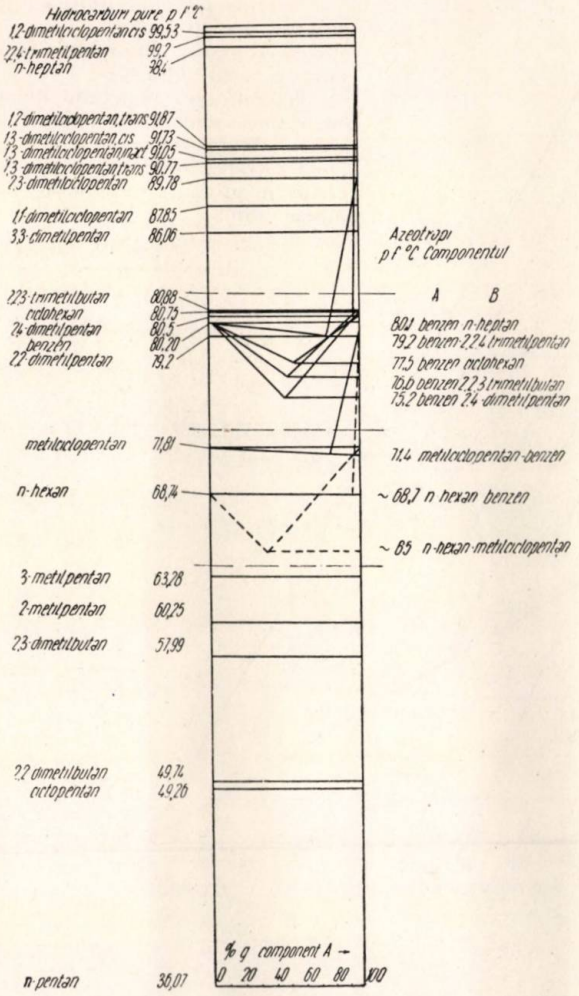


Fig. 1

**) este determinată, afară de condiţiile de lucru (eficacitatea coloanei de rectificare, raportul de reflux etc) de compoziţia amestecului supus rectificării.

Compoziţia fracţiunii de benzină cu limitele de fierbere 65...95°C variază mult cu sursa considerată [3]. Impurităţile posibile din fracţiunea ciclohexanică a benzinei uşoare sînt:

Benzenul formînd cu ciclohexan un azeotrop cu punct de fierbere minim;

2,4-dimetilpentanul şi 2,2-dimetilpentanul avînd puncte de fierbere foarte apropiate de cel al ciclohexanului;

2,3-dimetilpentanul, *n*-heptanul şi 2,2,4-trimetil-pentanul, formînd cu benzenul azeotropi ce au puncte de fierbere foarte apropiate cu punctul de fierbere al ciclohexanului:

2,2,3-trimetilbutanul, avînd punctul de fierbere foarte apropiat cu cel al ciclohexanului şi formînd cu acesta un azeotrop cu punct de fierbere minim.

Afară de benzen, impuritatea principală a amestecului este 2,4-dimetilpentanul [1], singurul *i*-heptan care se află în cantităţi importante în benzină şi 2,2-dimetilpentanul, care se află în benzină în cantitate mult mai mică, iar ceilalţi *i*-heptani şi *i*-octani pot fi cu totul neglijaţi. *N*-heptanul participă ca azetrop cu benzenul în proporţie de 0,7% g faţă de azeotrop, încît şi impurificarea cu *n*-heptan poate fi neglijată. Astfel, un ciclohexan tehnic fabricat dintr-o gazolină naftenică [1] are compoziţia din tabela 3.

Tabela 3

CICLOHEXAN TEHNIC FABRICAT DINTR-O GAZOLINĂ NAFTENICĂ COMPOZIŢIA

Hidrocarbura	% g	Hidrocarbura	% g
n-hexan	0,4	3,3-dimetilpentan .	0,8
Metilciclopentan	0,9	1,1-dimetilciclopentan	0,9
2,2-dimetilpentan	3,5	2,3-dimetilciclopentan	0,9
benzen	0,1	Metilhexan	0,9
2,4-dimetilpentan.	5,8	1,3-dimetilciclopentan	0,2
Ciclohexan	85,6		

Din fig. 1 rezultă că în fracţiunea ciclohexanică participarea benzenului influenţează foarte mult diagrama de rectificare şi că îndepărtarea lui pe cale chimică nu rezolvă problema separării ciclohexanului din cauza prezenţei în special al 2,4-dimetilpentanului în această fracţiune. Dacă analizăm schimbările ce intervin în diagrama de rectificare în funcţie de cantităţile de benzen din amestecul iniţial, rezultă că din punctul de vedere al posibilităţii de separare a ciclohexanului prin rectificare pot exista următoarele cazuri:

1. Amestecul nu conţine benzen, sau conţine numai cantitatea de benzen corespunzătoare celei care distilă ca azeotrop cu *n*-hexanul şi metilciclopentanul. Benzenul va fi „consumat" în acest caz ca azeotrop cu aceste hidrocarburi şi va apare cel mult în fracţiunea metilciclopentanică.

2. Amestecul iniţial conţine benzen în plus faţă de cantitatea ce distilă ca azeotrop cu *n*-hexanul şi metilciclopentanul din amestec. Cantitatea crescîndă de benzen îndepărtează treptat impuritatea principală, 2,4-dimetilpentanul ca azeotrop la 75,2°C. Se poate obţine ciclohexan liber de 2,4-dimetilpentan dacă amestecul conţine în plus faţă de cazul anterior cantitatea de benzen ce poate distila cu întreaga cantitate de 2,4-dimetilpentan din amestecul iniţial. În acest caz ciclohexanul din intervalul de distilare de 79...82°C va fi impurificat numai cu cantităţile mici de 2,2-dimetilpentan preexistent în amestecul iniţial.

3. Amestecul conţine benzen în plus faţă de cantitatea ce distilă ca azeotrop cu *n*-hexanul, metilciclopentanul şi 2,4-dimetilpentanul. Cantitatea crescîndă de benzen îndepărtează treptat ciclohexanul ca azeotrop la 77,5°C, iar restul de ciclohexan devine din ce în ce mai impurificat cu 2,2-dimetilpentan şi urmele de 2,2,3-trimetilbutan a căror cantitate din intervalul de distilare 79...81°C rămîne neschimbată. Dacă amestecul iniţial conţine benzen în plus faţă de cazul anterior, şi anume cu cantitatea care poate distila ca azeotrop cu tot ciclohexanul, atunci intervalul de distilare 79...82°C nu conţine ciclohexan.

Dacă se neglijează cantitatea de 2,2-dimetilpentan (3—4% faţă de ciclohexan), compoziţia amestecului benzen-ciclohexan — 2,4-dimetilpentan poate fi reprezentată în diagrama ternară din fig. 2, care permite şi citirea directă a randamentelor teoretice în ciclohexan şi celelalte fracţiuni din intervalul de distilare 72...82°C. Vîrfurile diagramei reprezintă ciclohexan (respectiv amestecul cu 2,2-dimetilpentanul), 2,4-dimetilpentan, respectiv benzen (diferenţa dintre benzenul total şi benzenul ce distilă ca azeotrop cu metilciclopentan şi *n*-hexan şi cantitatea iniţială de benzen) considerate ca 100% greutate. Fiecărui amestec ce poate fi format din aceşti componenţi principali din fracţiunea ciclohexanică, îi corespunde astfel un punct din diagrama ternară. Celor trei cazuri descrise mai sus în ceea ce priveşte posibilitatea obţinerii ciclohexanului prin rectificare le corespund zonele 1, 2 respectiv 3 notate în diagramă, ce sînt delimitate de dreptele AB şi AC care reprezintă compoziţiile următoarelor amestecuri:

AB — Linia de randament maxim de ciclohexan. Cantitatea de benzen din fracţiunea ciclohexanică este suficientă

**) Din care rezultă posibilitatea separării ciclohexanului prin rectificare

numai pentru îndepărtarea totală a 2,4-dimetilpentanului, dar nu distilă ca azeotrop cu ciclohexanul.

AC — Linia de randament nul în ciclohexan. Cantitatea de benzen din fracţiunea ciclohexanică distilă ca azeotrop şi cu 2,4-dimetilpentanul şi cu ciclohexanul, iar distilatul din limitele de distilare 79 ... 82°C nu conţine nici unul din cei trei componenţi caracteristici.

Diagrama din fig. 2 poate fi folosită şi pentru determinarea cantităţilor în care trebuie amestecate benzine ce sînt reprezentate prin puncte făcînd parte din zone diferite ale acestei diagrame, pentru a se putea obţine un randament maxim în ciclohexan

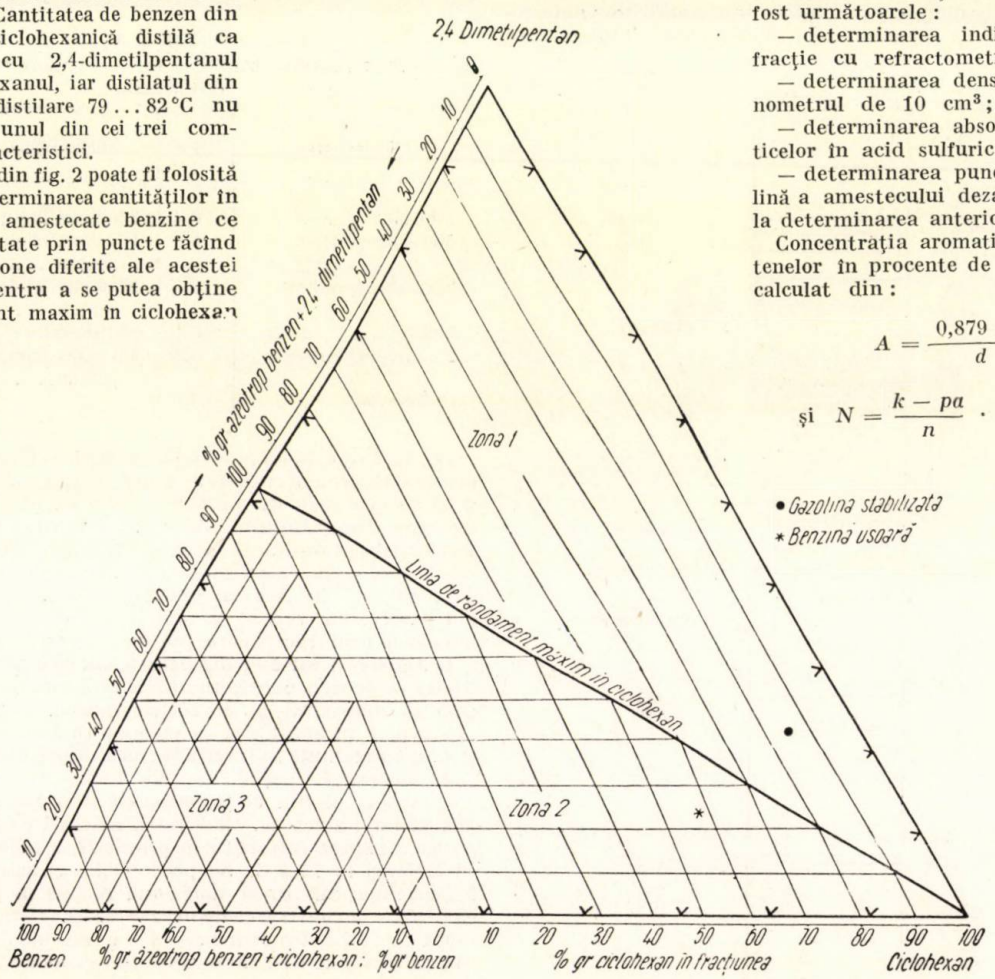


Fig. 2

(amestecul rezultat să fie pe linia *AB*) prin metoda obişnuită grafică a amestecurilor pe diagrama ternară.

Bine înţeles toate consideraţiile de mai sus sînt valabile numai pentru separarea ideală, adică într-o coloană de rectificare în care atît numărul de talere teoretice, cît şi raportul de reflux cu care se execută separarea tind către infinit.

În cazurile reale randamentele şi puritatea fracţiunilor ce rezultă se micşorează cu scăderea eficacităţii de separare a coloanei folosite şi cu scăderea raportului de reflux conform legilor cunoscute, pînă la confundarea fracţiunilor pe diagrama de rectificare.

Condiţiile de separare a ciclohexanului din benzină prin rectificare, deduse mai sus din compoziţia benzinei şi punctele de fierbere, se verifică în mod satisfăcător pe cale experimentală.

În fig. 3 este reprezentată diagrama de rectificare a unei benzine uşoare cu limitele de fierbere 60 . . 95°C, iar în fig. 4 diagrama de rectificare a unei gazoline stabilizate, ambele din bazinul petrolifer Ploieşti. Diagramele au fost obţinute cu o (aceeaşi) coloană de rectificare, redată în fig. 5, avînd următoarele caracteristici:

— Eficacitatea de separare determinată cu amestecul benzen-tetraclorură de carbon la reflux total	NTT 33
— Raportul de reflux mediu	— 50 :1
— Reţinerea totală medie faţă de volumul încărcăturii	% 1,3
— Debitul de distilat mediu	cm³/h 3

Metodele analitice folosite pentru caracterizarea amestecurilor şi stabilirea conţinutului de parafine, naftene şi aromatice în fracţiunile obţinute au fost următoarele:

— determinarea indicelui de refracţie cu refractometrul Abbé;

— determinarea densităţii cu picnometrul de 10 cm³;

— determinarea absorbţiei aromaticelor în acid sulfuric;

— determinarea punctului de anilină a amestecului dezaromatizat de la determinarea anterioară.

Concentraţia aromaticelor şi naftenelor în procente de greutate s-a calculat din:

$$A = \frac{0{,}879 \cdot a}{d}$$

şi $$N = \frac{k - pa}{n} \cdot \frac{100 - A}{100}$$

în care:

A	este	concentraţia aromaticelor în % greutate
a	—	concentraţia aromaticelor în % volumetrice, adică absorbţia aromaticelor în acid sulfuric
d	—	densitatea fracţiunii de hidrocarbură în g/cm³
N	—	concentraţia naftenelor în % greutate
k	—	punctul de anilină al hidrocarburii parafinice însoţitoare în °C. În fracţiunile uşoare, care fierb sub punctul de anilină s-a adăugat înainte de determinare un volum egal de *n*-heptan şi s-a considerat $k = 69{,}3$°C.
n	—	scăderea punctului de anilină în amestecul dezaromatizat la 1 % naftenă, egală cu $k - pa/100$, unde *pa* este punctul de anilină al naftenei pure din fracţiunea analizată.

Eroarea determinărilor, verificată faţă de substanţa p.a. purificate prin rectificare, este de $+2 \pm 0{,}5$ % în cazul aromaticelor şi ± 1 % în cazul naftenelor asupra compoziţiei calculate raportată la 100 % probă.

Din datele diagramelor de rectificare rezultă că în zona ciclohexanică aceste amestecuri au compoziţia redată în tabela 4.

Rezultă că benzina uşoară se încadrează în zona 2-a din diagrama ternară din fig. 2 şi permite deci separarea parţială a ciclohexanului, iar gazolina stabilizată se încadrează în zona 1-a şi nu permite deci separarea ciclohexanului prin rectificare.

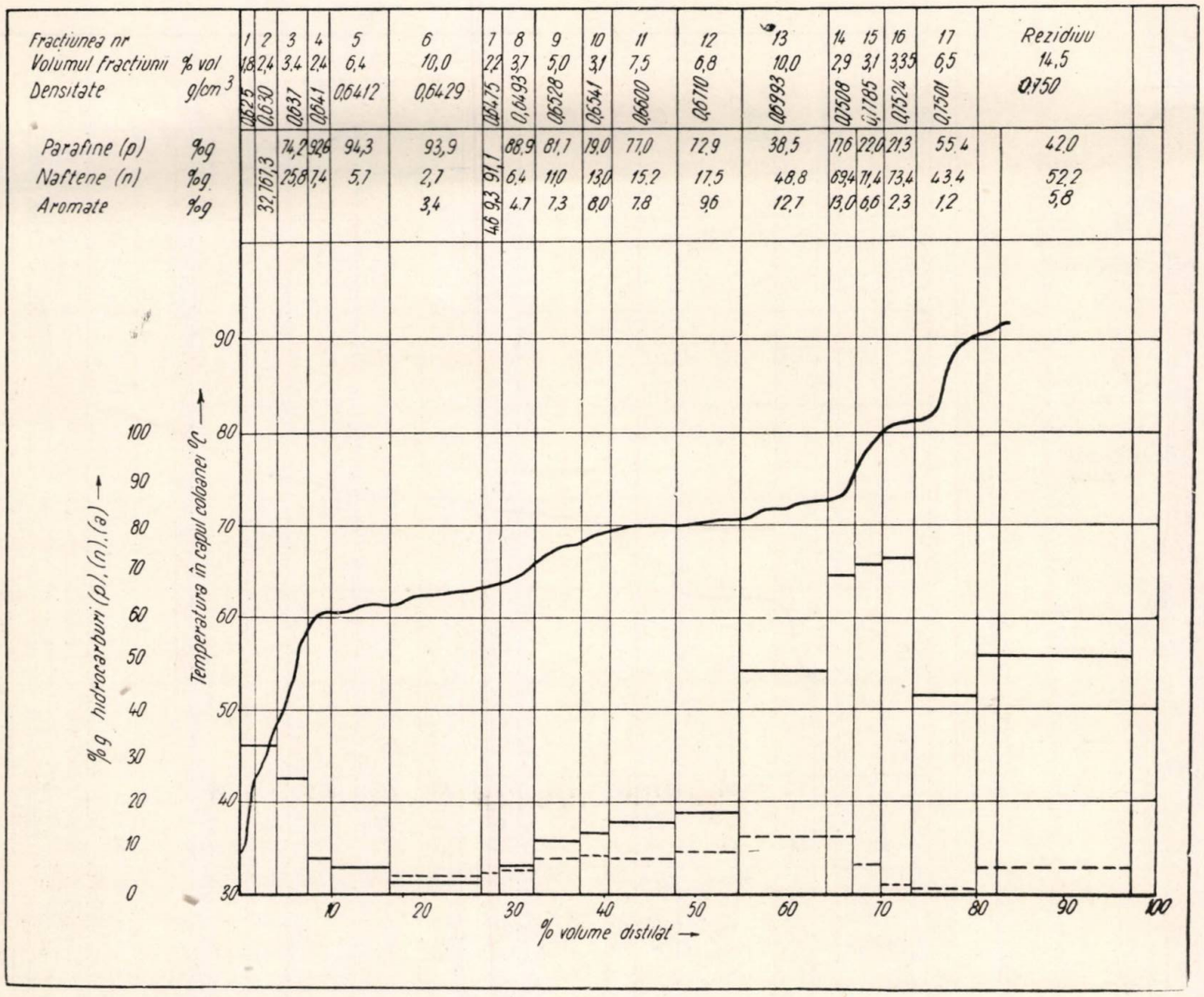

Fracțiunea nr
Volumul fracțiunii % vol
Densitate g/cm³
Parafine (p) %g
Naftene (n) %g
Aromate %g
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 Rezidiuu
1,8 2,4 3,4 2,4 6,4 10,0 2,2 3,7 5,0 3,1 7,5 6,8 10,0 2,9 3,1 3,35 6,5 14,5
0,625 0,630 0,631 0,641 0,6412 0,6429 0,6475 0,6493 0,6528 0,6541 0,6600 0,6710 0,6993 0,7508 0,7185 0,7524 0,7501 0,7750
32,7 67,3 25,8 7,4 5,7 2,7 3,4 4,6 9,3 91,1 6,4 11,0 13,0 15,2 17,5 48,8 69,4 11,4 13,4 43,4 52,2
74,2 92,6 94,3 93,9 88,9 81,7 79,0 77,0 72,9 38,5 17,6 22,0 21,3 55,4 42,0
4,7 7,3 8,0 7,8 9,6 12,7 13,0 6,6 2,3 1,2 5,8
% g hidrocarburi (p), (n), (a) →
Temperatura în capul coloanei °C →
% volume distilat →
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
30 40 50 60 70 80 90 100

Fig. 3

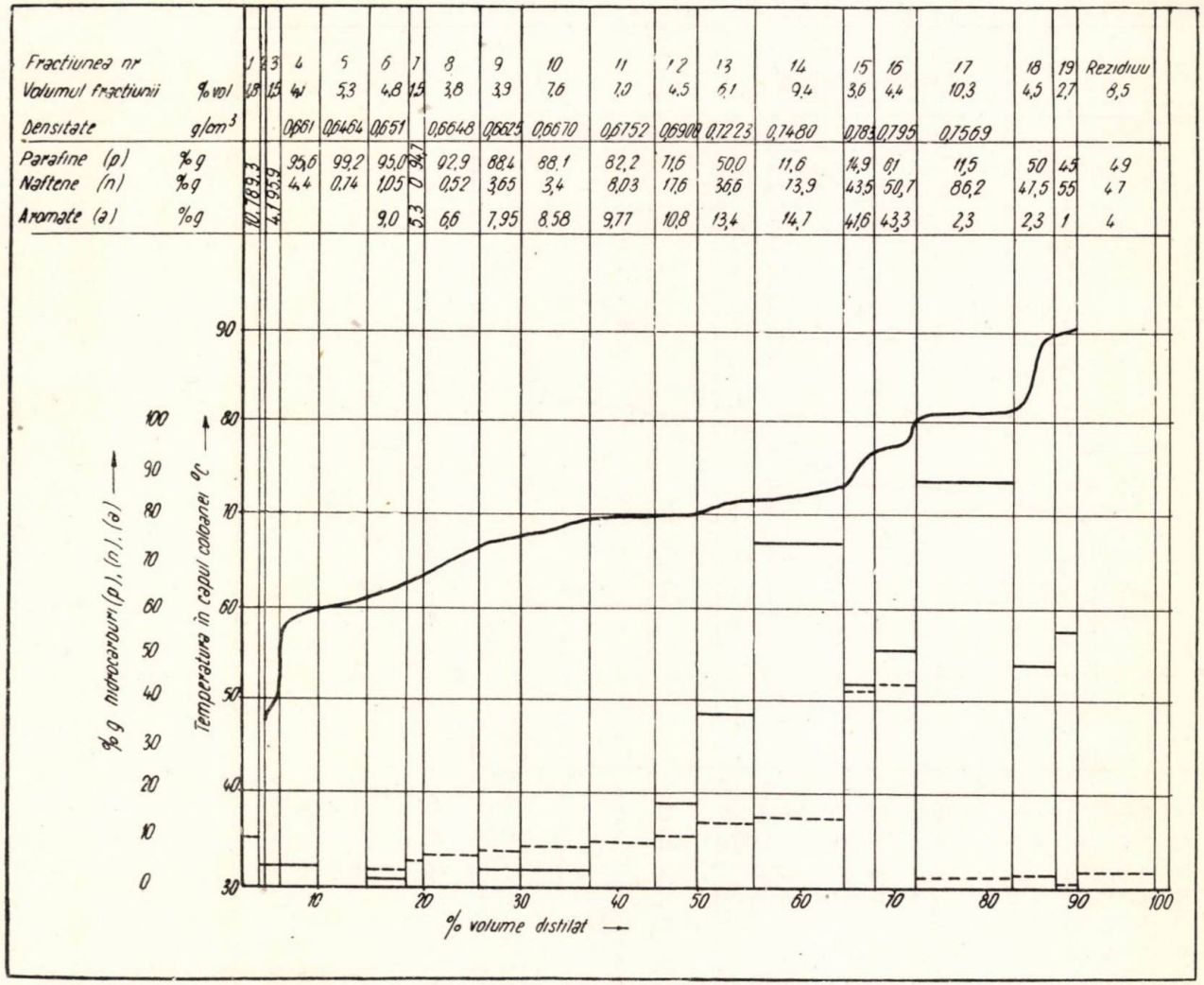

Fracțiunea nr
Volumul fracțiunii % vol
Densitate g/cm³
Parafine (p) % g
Naftene (n) % g
Aromate (a) % g
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 Rezidiuu
1,8 1,5 4,1 5,3 4,8 1,5 3,8 3,9 7,6 1,0 4,5 6,1 9,4 3,6 4,4 10,3 4,5 2,7 8,5
0661 0,6464 0,651 0,6648 0,6625 0,6670 0,6752 0,6908 0,7223 0,7480 0,783 0,795 0,7569
10,7 89,3
4,7 95,9
95,6 99,2 95,0 94,7 92,9 88,4 88,1 82,2 71,6 50,0 11,6 14,9 6,1 11,5 50 45 49
4,4 0,74 1,05 0 0,52 3,65 3,4 8,03 17,6 36,6 13,9 43,5 50,7 86,2 41,5 55 47
9,0 5,3 6,6 7,95 8,58 9,77 10,8 13,4 14,7 41,6 43,3 2,3 2,3 1 4
Temperatura în capul coloanei °C
% volume distilat
% p, % n, % a

Fig. 4

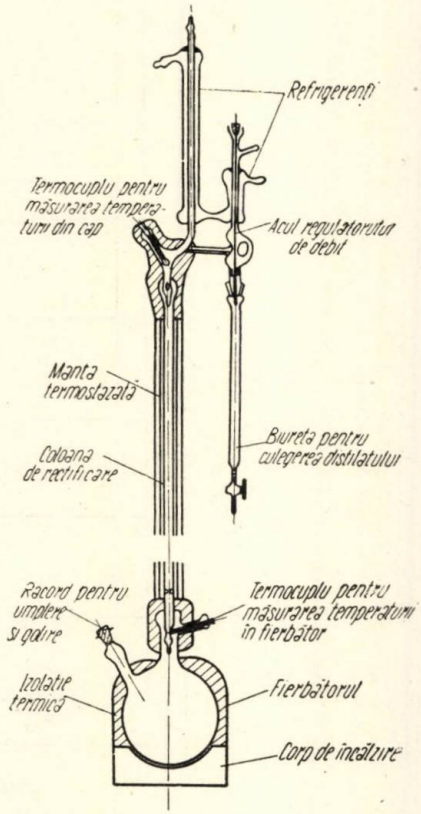

Refrigerent
Termocuplu pentru măsurarea temperaturii din cap
Acul regulatorului de debit
Manta termostatată
Coloana de rectificare
Bureta pentru culegerea distilatului
Racord pentru umplere și golire
Termocuplu pentru măsurarea temperaturii în fierbător
Izolație termică
Fierbătorul
Corp de încălzire

Fig. 5

Fracţiunea nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volumul fracţiunii cm³	100	104	100	88	100	100	94	100	100	34
Absorbţia aromatelor %vol	13	8	4,5	3,5	2	2		1,5	1	2
Punctele de anilină °C	41,8	39,8	38,5	36,3	35,2	34,2		33,3	32,5	31,5
Naftene %g	62,9	71,2	77,1	84,0	87,4	90,0		92,6	95,7	96,7
Indice de refracţie n_D^{20}	1,4180	1,4155	1,4154	1,4155	1,4152	1,4210		1,4219	1,4220	1,4234
Densitate g/cm³										

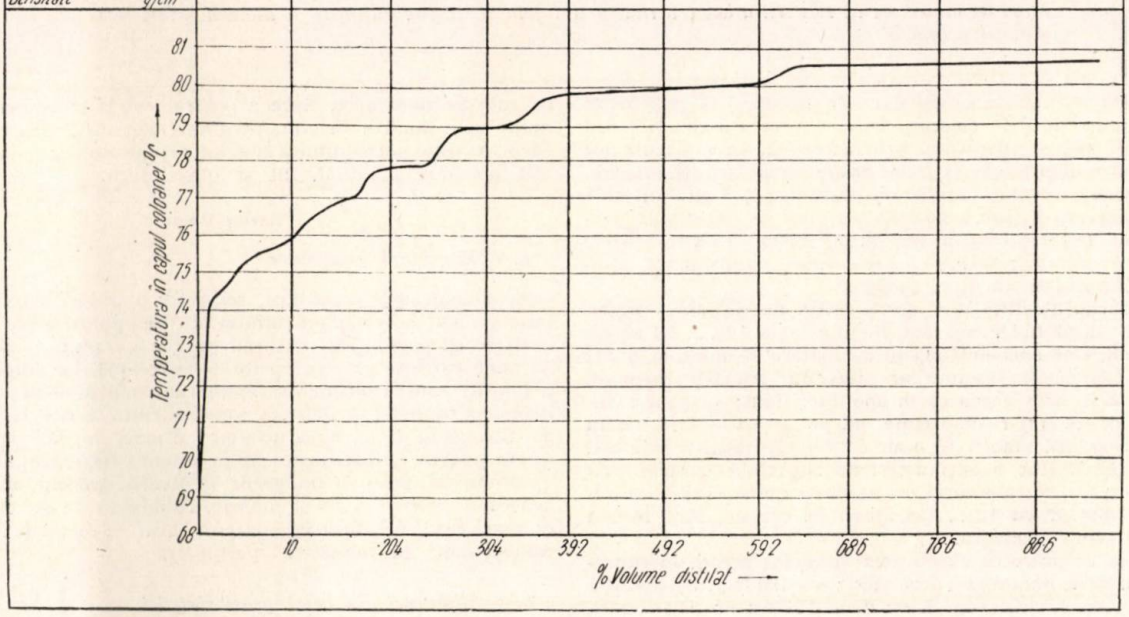


Fig. 6

Tabela 4

COMPOZIŢIA AMESTECURILOR

	Benzina uşoară		Gazolina stabilizată	
	g/1000 cm³	% g	g/1000 cm³	% g
Ciclohexan	95,15	67,2	50,5	71
benzen	26,8	20,3	5,1	7
i-heptani (2,4-dimetilpentan)	17,63	12,5	15,6	22
Total	141,38	100,0	71,2	100

În concordanţă cu aceasta, putem observa şi din diagramele de rectificare din fig. 3 şi 4, că în primul caz 10,3 vol% din amestec rezultă cu un conţinut de ciclohexan de 86,2% pînă cînd în cel de al doilea caz, numai 3,4% vol pot fi separate la un conţinut de 73,4% g ciclohexan. În cazul gazolinei stabilizate nu se observă decît vag oprirea temperaturii în jurul lui 77°C, pînă cînd în cazul benzinei uşoare apare fracţiunea conţinînd azeotropul benzen-ciclohexan. De asemenea concentraţia benzenului în diferitele fracţiuni variază în concordanţă cu cele arătate la descrierea cazurilor 1 şi 2 de mai sus.

Îndepărtînd pe rînd fracţiunea *i*-hexanică, metilciclopentanică şi heptanică din benzina uşoară caracterizată prin diagrama de rectificare din fig. 3, prin rectificări continue a fost obţinută o fracţiune ciclohexanică a cărei diagramă de rectificare este redată în fig. 6.

S-a putut astfel separa din benzina uşoară ciclohexan de 95—96 g cu un randament de 57% faţă de cantitatea preexistentă. Repetînd aceleaşi operaţii de separare cu aceeaşi aparatură în aceleeaşi condiţii, pornind de la gazolina stabilizată, s-a obţinut un concentrat de 82% în ciclohexan, chiar şi după repetarea ultimii rectificări.

Din cele expuse rezultă condiţiile în care este posibilă separarea ciclohexanului din amestecul de hidrocarburi cu punct de fierbere între 60 . . . 95°C prin rectificare. Posibilitatea separării poate fi prevăzută pe baza compoziţiei fracţiunii de benzină şi este determinată în cea mai mare măsură de raportul dintre concentraţiile benzenului şi celorlalţi componenţi în fracţiunile principale ale materiei prime.

Mulţumim călduros şi cu această ocazie tuturor care au colaborat la realizarea lucrărilor de laborator şi în special acad. prof. dr. C. D. Nenițescu şi dr. C. Albescu care ne-au ajutat în realizarea lucrării.

Bibliografie

1. *Kirk, Othmer,* Encyklopedia of Chemical Technology, vol. IV, 1949.
2. *Nenițescu C. D., Cantuniari C.* „Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen". Ber. Dtsch. Chem. Ges., 66,1097, 1933.
3 *Ullmann,* „Encyklopädie der technischen Chemie", vol. IV.
4. *Goldstein A.,* The Petroleum Chemicals Industry, XI, 245
5. *Griswold J,* van *Berg* L., Pure Hydrocarbons from Petroleum, Ind. Eng. Chem. 41.1.65, 1946.
6. *Obolenţev R.D.,* Constantele fizice ale hidrocarburilor, 1953.
7 * * *, Perry's Chemical Engineers Handbook 1950.
8. *Horsley L.,* Tabelele amestecurilor azeotrope, Moscova 1953.
9. *Meyers H.S.,* Amestecuri binare de naftene şi aromate, Ind. Eng. Chem. 48. 1104—8,6,1956.
10. *Gotthard Fr.,* Instalaţie de laborator pentru rectificări continue, Revista de Chimie, 2,65,1954.

DETERGENȚI ȘI ALȚI AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ DIN PETROL

Ing. St. Anastasiu

Se trec în revistă diferitele tipuri de produse obținute pe linie petrochimică, pe plan mondial, accentuîndu-se totodată realizările cercetătorilor romîni în acest domeniu. Se arată posibilitățile mari de dezvoltare în R.P.R. a acestei industrii legată de disponibilitățile de materii prime și de stadiul actual al cercetărilor.

În sfera noțiunii de agenți activi de suprafață se înglobează o mare varietate de compuși chimici care se aseamănă din punct de vedere structural prin aceea că, în molecula lor de forma alungită există două grupe de polarități diferite, una nepolară sau slab polară (hidrocarbonată) și alta puternic polară (ionizabilă sau neionizabilă), ceea ce determină predominant îndeplinirea a cel puțin uneia din următoarele funcțiuni comune: udare și pătrundere, emulsionare, spumare, dispersare, curățire, spălare.

Săpunurile alcaline sînt agenți activi de suprafață tipici, iar cînd lanțul hidrocarbonat conține între 12 ... 18 atomi de carbon, sînt excelenți agenți de spălare în ape moi și *p*H alcalin; defectele săpunurilor, datorită grupării carboxil, se manifestă prin aceea că în ape dure dau precipitate insolubile ce nu pot fi dispersate, nu pot fi folosite în mediu acid și totodată manifestă o alcalinitate hidrolitică ridicată.

Detergenții sînt agenți activi de suprafață caracterizați prin aceea că prezintă total sau în foarte mare măsură calitățile săpunurilor cu 12 ... 18 atomi de carbon, fără însă a avea defectele acestora.

În ceea ce privește clasificarea agenților activi de suprafață s-au făcut numeroase propuneri; cea mai logică și aproape unanim recunoscută este aceea a lui Hetzer [1] bazată pe constituția chimică și proprietățile fizico-chimice, care cuprinde trei clase mari de produși:

a) Clasa produșilor anion activi (conțin o grupă polară anionică)

b) Clasa produșilor cation activi (conțin o grupă cvaternară de amoniu).

c) Clasa produșilor neionici (conțin o grupă polară neionică).

Prima clasă, de altfel cea mai numeroasă, cuprinde printre altele:

— săpunurile (carboxilatele);
— uleiurile sulfatate și acizii grași sulfatați cu carboxilul blocat prin esterificare sau amidare;
— sulfații alchilici (alcooli primari și secundari sulfatați) și monogliceridele sulfatate;
— alchilsulfonații (mersolații);
— alchilarilsulfonații;
— sulfonații din petrol;

Clasa a doua este constituită aproape exclusiv din amine și săruri cvaternare din amoniu.

În clasa a treia se încadrează eterii alcoolilor superiori sau alchilfenolilor cu polietilen sau propilenglicol și esterii acizilor grași cu alcooli polivalenți.

Agenții activi de suprafață datorită proprietăților lor multiple și-au găsit treptat în industrie o serie de utilizări de prim ordin așa încît astăzi aproape că nu există domeniu industrial care să nu-i folosească. Dezvoltarea vertiginoasă a industriei chimice și mai ales a maselor plastice și cauciucului sintetic în ultimele două decenii, care necesită cantități mari de emulgatori pentru procesele de polimerizare în emulsie, pe de o parte, iar pe de altă parte, necesitatea unor produși de spălare speciali pentru noile fibre artificiale și sintetice și lipsa de grăsimi, au condus în ultimul timp, pe plan mondial, la o creștere considerabilă a producției de detergenți și agenți activi de suprafață în general.

Dacă la început grăsimile naturale au constituit sursa de materii prime de bază pentru producția de agenți activi de suprafață, astăzi cu excepția săpunurilor în care predomină acestea, toate celelalte tipuri folosite atît ca detergenți cît și ca muianți, emulgatori, dispersanți, etc, se obțin mai ales pe cale petrochimică. Spre a ilustra mai bine această afirmație vom analiza succint, pe grupe mari de produse, realizările pe linie petrochimică mai importante în acest domeniu, atît pe plan mondial, cît și plan intern.

Carboxilate

a. — Săpunuri naftenice

Acizii naftenici înnobilați, respectiv dezodorizați și decolorați și cu un conținut minim de nesaponificabile [2] în amestec cu acizii grași naturali conduc la săpunuri menajere de bună calitate practic lipsite de miros [3], iar singuri pot fi folosiți pentru obținerea săpunurilor moi mai ales pentru industria textilă [4]. Fabrica nou construită în R.P.R. pentru dezuleierea și decolorarea acizilor naftenici asigură necesarul intern pentru industria de săpun anumiți detergenți (monogliceride sulfatate) și emulgatori în diverse produse auxiliare pentru industria textilă și pielărie. Totodată este de remarcat că mari cantități de acizi naftenici bruți se folosesc ca dezemulsionanți în industria petroliferă

b. — Săpunuri din acizi grași sintetici

Prin oxidarea catalitică a hidrocarburilor parafinice cu oxigenul din aer se obține un ameste complex în compoziția căruia intră acizii grași de diferite greutăți moleculare, oxiacizi, cetoacizi și derivații lor, alcooli etc. După înnobilare [5] acest amestec se compune în special din acizi saturați cu un adaos neînsemnat de cetoacizi și acizi nesaturați. Prin distilare, ei se separă în fracțiuni diferite; fracțiunea C_{12} ... C_{18} se folosește în fabricarea săpunurilor.

Deși posibilitatea oxidării hidrocarburilor parafinice la acizi a fost întrevăzută încă din anul 1884 de către Schaal, din motive economice, o producție industrială a luat ființă în Germania abia în timpul războiului cînd se produceau circa 50 000 tone pe an pornindu-se ca materie primă fie de la parafina de petrol, fie de la ceara obținută prin hidrogenarea lignitului la temperatură joasă, fie de la parafina Fischer-Tropsch.

În R.P.R. s-a cercetat în cadrul ICECHIM oxidarea parafinei de petrol cu un punct de topire de 50—52°C de către I. Drimuș, M. Klang și colaboratori [6] și s-a trecut la o producție industrială de dimensiuni reduse, obținîndu-se săpunuri de bună calitate dar numai în amestec cu acizi grași naturali; o dezvoltare a acestei industrii pe această cale nu este indicată din cauza quantumului ridicat al investițiilor și al prețului de revenire exagerat al acizilor grași datorit în primului rînd prețului mare al parafinei.

Deși cercetările întreprinse de St Anastasiu și Th. Wexler [7] au arătat posibilitatea obținerii acizilor grași prin oxidarea motorinelor parafinoase mult mai ieftine și mai ușor accesibile decît parafina de petrol, totuși problema produșilor de spălare trebuie să se orienteze, așa cum de altfel s-a început, pe linia detergenților care necesită investiții incomparabil mai reduse și se produc la un preț mult mai scăzut.

Alchilsulfați

a. — Alcooli grași sulfatați

Începînd din anul 1930 cînd se realizează industrial primul sulfat al unui alcool gras, pornindu-se de la uleiul de cocs, produs cunoscut sub denumirea comercială de „Gardinol" și pînă în ultimii ani, alcoolii primari sulfatați cu 12 ... 18 atomi de carbon au deținut prioritatea pe piața mondială

ca detergenţi anion activi. Aceasta explică eforturile depuse în multe ţări pe linie de cercetare spre a obţine alcooli graşi pe altă cale decît cea a hidrogenării sub presiune sau reducerea cu sodiu metalic a grăsimilor sau a acizilor graşi naturali.

Obţinerea alcoolilor prin clorurarea hidrocarburilor parafinice a fost studiată de R.M. Dean şi R. Lieber [8] care au arătat că lucrînd la temperaturi ridicate, în exces de hidrocarbură, se pot forma monocloruri primare, care pot fi hidrolizate la alcooli.

În Germania în timpul războiului s-au produs alcooli superiori (care apoi s-au sulfatat) prin oxidarea parafinei sau a hidrocarburilor rezultate din sinteza Fischer-Tropsch, fie ca subproduse în procesul de obţinere al acizilor graşi sintetici, fie prin reducerea acizilor obţinuţi, fie prin oxidarea directă în condiţii speciale. În ţara noastră problema obţinerii alcoolilor prin oxidarea parafinei de petrol s-a cercetat în cadrul ICECHIM de către I. Drimuş, M. Klang şi colaboratori [9].

Prin acţiunea oxidului de carbon şi a hidrogenului asupra olefinelor superioare, procedeu pus la punct în timpul războiului în Germania şi cunoscut sub denumirea de „oxo" se obţin alcooli graşi foarte buni pentru industria de detergenţi.

b. — Olefine sulfatate (alcooli secundari sulfataţi)

Olefinele corespunzătoare alcoolilor alifatici superiori dau produse de sulfatare posedînd proprietăţi tensioactive practic identice cu cele ale alcoolilor respectivi. Sursa de olefine cea mai interesantă din punct de vedere economic este petrolul care oferă posibilităţi nelimitate. Nenumărate eforturi s-au depus pornind de la această sursă spre a obţine şi a sulfata olefine de pondere moleculară, structură şi puritate convenabilă. Cercetările care au durat mai mulţi ani au fost întreprinse mai ales în cadrul concernelor *Standard Oil Development Co* şi *Shell Development Co.* Ca rezultat al acestor cercetări a început în anul 1942 fabricarea în Anglia a alchilsulfaţilor secundari (alcooli secundari sulfataţi) la rafinăria *Shell Stanlow*, produsul comercial fiind cunoscut sub denumirea de „Tee pol" şi desfăcîndu-se sub formă lichidă atît pentru scopuri industriale cît şi ca detergent menajer.

Alchilsulfatii secundari au cucerit repede piaţa datorită calităţilor lor şi în acelaşi timp preţului foarte scăzut comparativ cu cel al alcoolilor primari sulfataţi, aşa încît, la intervale scurte, producţia a fost extinsă şi în Olanda şi Franţa. În prezent, în Europa vestică se fabrică sute de mii de tone de Teepol anual reprezentînd alături de dodecilbenzensulfonatul de sodiu detergentul de cel mai mare tonaj.

Greutăţile mari în obţinerea acestui produs au constat mai ales în realizarea unor randamente satisfăcătoare datorită faptului că reacţia de sulfatare este însoţită de o serie de reacţii secundare care pot fi predominante (polimerizări, formarea de dialchilsulfaţi etc.) şi în purificarea şi condiţionarea produsului finit.

Schematic Teepolul se obţine în felul următor [10]:

Ca materie primă se porneşte de la un concentrat de α-olefine în $C_8 \ldots C_{18}$ obţinute prin cracarea parafinelor de petrol. Spre a micşora reacţiile secundare sulfatarea se realizează cu acid sulfuric de 96—98% concentraţie, în slab exces molar faţă de olefine, în reactor continuu, sub răcire puternică (temperatură sub 20°C) şi timp de contact foarte scurt (circa 30 secunde). Sulfonatul acid se neutralizează cu hidroxid de sodiu după care este supus unei hidrolize alcaline pentru ca dialchilsulfaţii să fie trecuţi în monoalchilsulfaţi; produsul rezultat se purifică prin extracţie cu solvent volatil a nesulfonabilului şi se condiţionează sub formă lichidă la un conţinut de 21%, 34% şi 40% substanţă activă, cu adaos de fosfaţi şi defloculanţi.

În ţara noastră problema a fost cercetată şi rezolvată original cu totul pe altă cale, în cadrul ICECHIM, de către St. Anastasiu, E. Jelescu S. Holcman şi R. Aisman [11] obţinîndu-se direct din benzine de cracare un amestec sinergetic de alcooli secundari sulfataţi şi alchilarilsulfonaţi, superiori calitativ alcoolilor secundari sulfataţi singuri. În prezent se construieşte o mare unitate de producţie pe baza acestui procedeu care va produce două tipuri de detergenţi, unul, alchilarilsulfonaţi în amestec cu alcooli secundari sulfataţi condiţionaţi sub formă de granule, iar altul, alcooli secundari sulfataţi în amestec cu alchilarisulfonaţi condiţionaţi sub formă lichidă (vezi mai jos).

Alchilsulfonaţi

După cum se ştie parafinele şi cicloparafinele nu pot fi sulfonate direct. Cu olefinele, acidul sulfuric dă esteri şi uumai în condiţii speciale acizi sulfonici. În timpul războiului, în Germania, s-au fabricat cantităţi mari de sulfonaţi alchilici (mersolaţi) folosiţi ca detergenţi şi ca agenţi acitivi de suprafaţă în general, pornind de la aşa numita reacţie Reed [12] denumită astfel după numele autorului, şi care constă în sulfoclorurarea hidrocarburilor, respectiv în tratarea unei hidrocarburi alifatice cu SO_2 şi Cl_2 în prezenţa luminii şi a unui promotor:

$$RH + SO_2 + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + HCl$$

Sulfoclorura tratată cu alcali hidrolizează în alchilsulfonat:

$$RSO_2Cl + 2\ NaOH \rightarrow RSO_3Na + NaCl + H_2O$$

Cele mai indicate materii prime pentru sulfoclorurare sînt parafinele ce fierb între 230 şi 350°C. În Germania s-a lucrat pornindu-se de la kogazină (o fracţiune de olefine alifatice obţinută prin sinteza Fischer — Tropsch), hidrogenată spre a se evita clorurarea la dubla legătură.

Hidrocarburile din petrol nu au fost considerate ca economic de folosit pentru obţinerea mersolilor din cauza conţinutului de olefine, izoparafine şi aromate. Totuşi I. Gavăt şi M. Sorin [13], din ICECHIM, lucrînd pe fracţiuni de petrol romînesc (230...320°C) rafinate, au obţinut produse care nu au fost inferioare mersolaţilor pe bază de kogazină; în prezent se fabrică pe această cale în R.P.R. mersolii necesari ca emulgatori în procesele de polimerizare în emulsie în sinteza clorurei de polivinil. Se prevede o creştere a producţiei de mersoli proporţională cu creşterea producţiei de PVC.

Spre a se elimina consumul mare de clor, în Germania, în timpul războiului, s-au făcut încercări, care nu au depăşit însă stadiul pilot, de înlocuire a reacţiei de sulfoclorurare cu sulfooxidare, fie prin SO_2 şi oxigen, fie SO_2 şi oxigen ozonizat în prezenţa anhidridei acetice, însă consumul mare de anhidridă acetică face ca procedeul să fie şi mai scump.

Ca detergenţi, mersolaţii au pierdut mult din importanţă după război datorită dezvoltării considerabile a producţiei de alcooli secundari sulfataţi obţinuţi direct din olefine şi a alchilarilsulfonaţilor, calitativ fiind inferiori acestora, necesitînd cantităţi mari de clor şi avînd un preţ de revenire mai ridicat.

Alchilarilsulfonaţi

Din totalitatea detergenţilor produşi astăzi pe glob cea mai mare parte o reprezintă alchilarilsulfonaţii. Aceasta se datoreşte în primul rînd calităţii lor, dar în acelaşi timp şi bazei de materie primă, mai ales de natură petroliferă, şi preţului de cost scăzut.

Agenţii activi de suprafaţă alchilaromatici cei mai simpli şi cei mai cunoscuţi de mult timp sînt acizii naftalen-sulfonici propilaţi: ei au fost descoperiţi în Germania în timpul războiului 1914—1918 în cursul încercărilor de a se găsi înlocuitori de săpun din cauza crizei de grăsimi. După procedeul original, alcoolul izopropilic, naftalina şi acidul sulfuric încălziţi împreună, dau un amestec de acizi naftalensulfonici mono-, di- şi polipropilaţi, proporţiile molare de naftalină şi alcool izopropilic făcînd să predomine derivatul di. Compusul dipropilat este cel mai activ; alături de derivaţii propilaţi se utilizează pe scară mare şi derivaţii dibutilaţi ai naftalinei. În prezent atît unii cît şi ceilalţi se obţin deobicei, nu pornind de la alcooli, ci direct de la olefine petrolifere, respectiv propilena sau butilena.

Dialchilnaftalensulfonaţii (cu 3—4 atomi de carbon) cunoscuţi deobicei sub denumirea de Nekali, sînt excelenţi muianţi, precum şi emulgatori în procesele de polimerizare în emulsie în sinteza cauciucului sintetic. (În ţara noastră sub denumirea de „penetrol" se fabrică curent dibutilnaftalensulfonatul de sodiu).

Dacă însă alchilarilsulfonaţii cu alchili scurţi sînt detergenţi slabi, în schimb cînd lanţul alchilic variază între 12...15 atomi de carbon, iar nucleul aromatic este benzenul, atunci au o putere de spălare de acelaşi ordin cu a săpunului. Aceştia sînt în general răspunzători de marea importanţă în ceea ce priveşte tonajul agenţilor activi de suprafaţă produşi în America în ultimii ani.

Producerea industrială a alchilbenzensulfonaţilor de sodiu cu lanţuri alchilice lungi poate fi împărţită în două faze distincte:

— obţinerea alchilbenzenului,

— sulfonarea alchilbenzenului urmată de neutralizare.

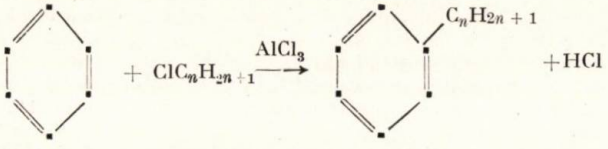
Procedeele industriale cunoscute se diferenţiază mai ales prin modul de obţinere al alchilbenzenului, respectiv de materia primă de la care se porneşte, ceea ce are o influenţă hotărîtoare asupra desfăşurării întregului proces tehnologic. Literatura indică două procedee distincte, unul realizînd alchilarea cu cloruri de alchil, iar celălalt cu olefine superioare.

a. — Alchilbenzensulfonatul de sodiu pornind de la fracţiuni de lampant clorurat

Clorurile de alchil necesare alchilării benzenului se obţin prin clorurarea hidrocarburilor parafinice conţinute în fracţiunile petrolului lampant parafinos (fr. 190...260°C)

$$C_nH_{2n+2} + Cl_2 \xrightarrow{I_2} CH_{21}C_nH_{2n+1}Cl + HCl$$

Alchilarea benzenului cu cloruri de alchil se realizează apoi în prezenţa $AlCl_3$ drept catalizator în condiţiile obişnuite ale reacţiei Friedel-Crafts



Sulfonarea alchilbenzenului se realizează fie cu H_2SO_4 monohidrat, fie cu oleum, fie cu anhidridă sulfurică.

În R. P. R., problema obţinerii pe această cale a dodecilbenzsulfonatului de sodiu a fost pusă la punct în fază pilot de A. Weisberg, A. Bader, J. Marcus şi J. Holcman [14,] însă întîmpină dificultăţi mai ales din cauza consumului mare de clor.

b. — Alchilbenzensulfonat de sodiu pornind de la olefine superioare

Procedeul constă în alchilarea benzenului cu hidrocarburi nesaturate superioare care conţin între 12 ... 15 atomi de carbon în moleculă, în prezenţa catalizatorilor de alchilare ($AlCl_3$, H_2SO_4. HF etc).

În practică deobicei se utilizează tetramerul propilenei; produsul alchilat şi purificat prin distilare în vid se supune sulfonării şi neutralizării în condiţiile obişnuite, rezultînd un produs practic lipsit de nesaponificabile.

Obţinerea detergenţilor de tipul alchilarilsulfonici prin procedeul de alchilare cu olefine a fost cercetată în ţara noastră de către ICECHIM, pe mai multe căi, în funcţie de baza reală de materii prime, ajungîndu-se la următoarele rezultate:

— Pornind de la motorine de cracare termică (fracţiunea 180 ... 260°C) St. Anastasiu, E. Jelescu şi A. Weisberg [15] au ajuns pe căi originale la trei tipuri de detergenţi respectiv, detergenţi de tip alchilarilsulfonici obţinuţi prin condensarea olefinelor cu aromatele conţinute în fracţiunea de motorină în exces de benzen, detergenţi de tip alchilarilsulfonici obţinuţi prin condensarea olefinelor cu aromatele din fracţiunea de motorină fără adaos de aromate din afară, şi un nou tip de detergent amestec de alchilarilsulfonaţi cu eteri alchilici sulfataţi ai glicerinei sau ai polialcoolilor.

— Pornind pe o cale originală de la benzine de cracare termică (fracţiunea 70...240°C) St. Anastasiu, E. Jelescu, S. Holcman, R. Aisman [11] realizează alchilarea aromatelor cu olefinele conţinute în benzină în prezenţa acidului sulfuric ca agent de alchilare; excesul de olefine neintrat în reacţia de alchilare se transformă în alcooli secundari sulfataţi. În felul acesta, aşa cum s-a mai arătat, se obţin direct două tipuri de detergenţi, alchilarilsulfonaţi şi alcooli secundari sulfataţi, care, la condiţionare se amestecă în proporţia maximelor de sinergism; produsele obţinute sînt superioare calitativ dodecilbenzensulfonatului de sodiu şi Teepol-ului, avînd şi avantajul că prezintă maximum de efect de spălare la $pH = 7 \ldots 8$ şi ca atare sînt detergenţi ideali şi pentru lînă, mătase şi fibre artificiale sintetice. Randamentele de fabricaţie sînt foarte bune, preţul de cost este mult inferior oricărui procedeu clasic, iar nesulfonabilul fiind compus exclusiv din hidrocarburi parafinice se pretează la o serie de sinteze de mare importanţă practică.

— Mergînd pe linia valorificării deşeurilor, St. Anastasiu, A. Bader, S. Holcman, E. Jelescu şi R. Aisman [16] realizează obţinerea dodecilbenzensulfonatului de sodiu prin alchilarea benzenului cu concentrat de trimer al izobutilenei (deşeu de la fabricarea izooctanului), în prezenţa H_2SO_4 ca agent de alchilare, urmată de sulfonarea alchilatului brut, neutralizare şi eliminarea nesulfonabilului prin extracţie cu solvent uşor nepolar. Produsul a fost trecut în fabricaţie industrială şi prezintă aceleaşi calităţi ca cel obţinut prin alchilarea benzenului cu tetramerul propilenei.

Sulfonaţi din petrol

Una dintre metodele cele mai vechi de rafinare a distilatelor obţinute din petrol este agitarea lor cu acid sulfuric concentrat sau fumans avînd ca rezultat depunerea de gudroane acide. Acestea sînt amestecuri sau soluţii de acid sulfuric, acizi sulfonici, asfalturi, răşini şi produse nedefinite de condensare şi polimerizare. Din gudroanele acide se pot izola acizii sulfonici prin diluare cu apă şi îndepărtarea acidului rezidual de o parte, şi a nesulfonabilului de alta.

Acizii sulfonici obţinuţi de la rafinarea motorinei se folosesc la fabricarea uleiului de burghie şi a uleiului horticol.

În U.R.S.S., în procesul de scindare a grăsimilor la presiune ordinară, se foloseşte aşa numitul contact Petrov, care este o soluţie apoasă de 40% acizi sulfonici obţinuţi prin acţiunea acidului sulfuric fumans sau a aerului saturat cu anhidridă sulfurică asupra uleiului solar [17].

În ţara noastră se sulfonează în trepte, cu oleum de diferite concentraţii, la temperaturi ridicate, uleiul spindel, în vederea obţinerii unor emulgatori necesari fabricării uleiului de tors şi piuă pentru industria textilă. De asemenea, de mai mulţi ani, pe baza cercetărilor efectuate de dr. Drăgan se produc industrial dezemulsionanţi pentru ţiţei pe bază de acizi sulfonici de petrol.

Produşi cationici

Agenţii activi de suprafaţă cationici se caracterizează prin aceea că gruparea hidrofobă aparţine unui cation tipic hidrofob cînd compusul se află sub formă de soluţii apoase. Un exemplu din această clasă este clorura de octadecilamoniu care se disociază după schema:

$$C_{18}H_{37} - NH_3Cl \rightarrow (C_{18}H_{37} - NH_3)^+ + Cl^-$$

Aşa cum am văzut, aminele şi sărurile cvaternare de amoniu constituie aproape în întregime grupele acestei clase de agenţi activi de suprafaţă. Dezvoltarea pe care ei au luat-o în ultimul timp se datoreşte mult mai puţin folosirii lor în tehnică ca agenţi activi de suprafaţă, şi mai ales unor aplicaţii de mare importanţă în care însă activitatea tensioactivă joacă un rol mult mai mic; printre acestea enumerăm:

— Folosirea lor ca germicizi, fungicizi şi dezinfectanţi.

— Impermeabilizarea ţesăturilor.

— Apretarea mătăsii şi bumbacului.

— Fixarea coloranţilor direcţi.

Metodele generale de sinteză pentru obţinerea lor se aseamănă cu cele din seria agenţilor anionactivi. Ca sursă de grupe hidrofobe se utilizează mai ales acizii graşi şi alcoolii, iar legăturile intermediare pentru unirea cationului cu gruparea hidrofobă, sînt aceleaşi, respectiv legătura esterică, amidică şi eterică. Metodele actuale sînt însă destul de complicate şi scumpe (de exemplu aminele grase se fabrică prin

reducerea nitrililor obţinuţi pornind de la acizii graşi naturali), motiv pentru care în literatură se găsesc indicaţii care arată o orientare spre linia petrochimică ; ca exemplu dăm lucrările lui E. P r o f f t [18] care descriu producţia experimentală a agenţilor de udare şi spumare cationici necesari industriei textile prin clorurarea fracţiunilor de petrol şi aminarea lor cu soluţii alcoolice de amoniac. S-a stabilit că kerosina dă produşi mai buni decît parafina tare, iar bazele de amoniu sînt superioare bazelor piridinice corespunzătoare.

În ţara noastră agenţii cationactivi se studiază în cadrul secţiei de coloizi a Academiei R.P.R. de către prof. E. A n g e l e s c u, membru corespondent al Academiei, şi M o d e s t i n u - N i c o l e s c u, în special din punct de vedere al clarificării unor aspecte teoretice în legătură cu proprietăţile lor. Totodată în cadrul Institututului de cercetări chimico-farmaceutice s-au realizat cîteva sinteze interesante.

Ca tonaj, produşii cationici reprezintă o proporţie foarte mică faţă de ceilalţi agenţi activi de suprafaţă, însă utilizările lor specifice justifică atenţia ce trebuie să li se acorde mai ales că dispunem de baza de materii prime.

Produşi neionici

Marea majoritate a agenţilor activi de suprafaţă hidrosolubili sînt substanţe ionice, radicalul solubilizant fiind un ion.

Se ştie că anumite configuraţii sînt totuşi net hidrofile fără însă a fi ionice ca de exemplu funcţiunea alcool, eter, ester, amidă etc. Cei mai mulţi agenţi activi de suprafaţă neionici se obţin prin reacţia între un compus hidroxilat hidrofob (alchilfenol sau alcool) şi mai multe molecule de oxid de etilenă sau de propilenă. Oxidul de etilenă se adiţionează la radicalii hidroxilaţi în prezenţa catalizatorilor alcalini la temperaturi şi presiuni moderate

$$R - OH + \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2-CH_2} \rightarrow R - O - C_2H_4 - OH$$

$$R-O-C_2H_4-OH + \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2-CH_2} \rightarrow$$

$$R-O-C_2H_4-O-C_2H_4-OH$$

$$R-O-C_2H_4-O-C_2H_4-OH + n\ \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2-CH_2R} \rightarrow$$

$$R-O-C_2H_4(-O-C_2H_4)n\ OH$$

Numărul de funcţiuni eter necesare pentru obţinerea unei solubilităţi complete depinde de greutatea moleculară şi structura părţii hidrofobe ; ca atare spre a obţine un anumit efect de suprafaţă există un raport fix între partea polară (numărul de moli de oxid de etilenă) şi partea nepolară hidrocarbonată.

O grupă destul de importantă de produşi neionici folosiţi mai ales ca emulgatori de tip apă/ulei o formează monoesterii acizilor graşi cu polialcooli (de exemplu monostearatul de glicerină, mono-oleatul de etilenglicol etc).

Agenţii activi de suprafaţă neionici se caracterizează prin stabilitate faţă de soluţii saline, de sărurile metalelor grele şi alcalino-pămîntoase, superioară produşilor ionici de aceiaşi solubilitate ; majoritatea sînt stabili la acizi şi alcalii şi sînt compatibili cu compuşii anionici şi cationici.

Din punct de vedere al comportării faţă de apă se împart în trei categorii : nedispersabili, dispersabili şi solubili, în funcţie de raportul între partea polară şi nepolară.

Tipurile nedispersabile sînt excelenţi emulgatori de tp apă/ulei, superiori săpunurilor, alchilarilsulfonaţilor şi alcoolilor sulfataţi.

Tipurile dispersabile sînt emulsionanţi excelenţi pentru ambele tipuri de emulsii.

Tipurile solubile dau soluţii opalescente sau complet clare. În această grupă se găsesc produşi cu remarcabile proprietăţi muiante şi penetrante, care ţinînd seama de caracterul neionic, se comportă excelent în soluţii de electroliţi şi de săruri metalice, ceea ce în anumite operaţiuni din industria textilă sau pielărie îi fac să fie de neînlocuit.

În această categorie se încadrează produşii de tip alchilfenoli condensaţi cu oxid de etilenă folosiţi din ce în ce mai mult ca detergenţi industriali şi menajeri. Astfel în Germania în timpul războiului s-a utilizat pe scară mare produsul denumit Leonil FFO rezultat din condensarea a 8 moli oxid de etilenă cu β-naftol alchilat cu un lanţ alchilic de 6...8 atomi de carbon ; alchilarea s-a realizat cu olefine în C_6...C_8.

În Anglia şi S.U.A. detergenţi de acest tip se fabrică pe scară mare pornindu-se de la fenoli care se alchilează cu olefine de petrol în C_9...C_{12}, deobicei trimerul şi tetramerul propilenei. Folosirea lor tot mai accentuată se datoreşte în afară de calităţile generale ale clasei, pe de o parte faptului că spumează mai puţin decît cei ionogeni, ceea ce este necesar în operaţiile de spălare industrială, iar pe de altă parte că sînt detergenţi excelenţi pentru lînă, neprezentînd afinitate pentru acest gen de fibră. Este de remarcat că prin sulfatarea lor, deşi caracterul neionic dispare, însuşirile specifice pentru spălarea lînei se păstrează ; totodată proporţia molară de oxid de etilenă scade mult, iar puterea spumantă creşte.

Producţia pe plan mondial a agenţilor activi de suprafaţă neionici dacă în prezent nu atinge decît circa 10% din cea a produşilor anionactivi, ea este însă în continuă creştere datorită pe de o parte calităţilor arătate, iar pe de altă parte faptului că se orientează din ce în ce mai mult spre polietoxialchilfenoli care se obţin exclusiv pe linie petrochimică.

În ţara noastră, odată cu dezvoltarea producţiei de oxid de etilenă, vor exista toate condiţiile pentru a se putea trece la fabricarea tuturor tipurilor. În acest scop, cercetarea care în domeniul agenţilor activi de suprafaţă, justificată pînă în prezent, nu a rezolvat decît problemele de producţie de masă legate de actuala bază de materie primă, trebuie neîntîrziat să atace şi să rezolve problema producerii în R.P.R. a agenţilor neionici în funcţie de condiţiile noastre specifice.

*

În concluzie, faţă de cele arătate, ţinînd seama de baza certă de materii prime, precum şi de realizările de pînă acum în domeniul cercetărilor şi al producţiei industriale, putem fi îndreptăţiţi să afirmăm că în R.P.R. există toate condiţiile pentru dezvoltarea pe linie petrochimică a unei industrii puternice de detergenţi şi alţi agenţi activi de suprafaţă, care să producă atît pentru satisfacerea necesarului intern cît şi pentru export.

Bibliografie

1. *** : *Teintex* 1944, p. 147 şi 1945 p. 5, 32, 75.
2. *Anastasiu St.*, Tehnologia, purificarea şi întrebuinţarea acizilor naftenici. Rev. Chim. ASIT, 1950, nr. 2, p. 95—99 ; *Anastasiu St.* Contribuţii asupra innobilării industriale a acizilor naftenici. Rev. Chim. 1955, nr. 9, p. 493—495.
3. *Anastasiu St.*, Tehnologia săpunului, Edit. Tehnică p. 251.
4. *Anastasiu St.*, Tehnologia săpunului, Edit. Tehnică p. 298—304.
5. *Tovbin I. M.* şi colaboratori, Fabricarea detergenţilor sintetici, traducere din limba rusă (IDT 661185) p. 25—40.
6. *Drimuş I.* şi colaboratori, Proces tehnologic ICECHIM pentru obţinerea acizilor graşi sintetici prin oxidarea parafinei 1952 (nepublicat).
7. *Anastasiu St.* şi *Wexler Th.*, Obţinerea acizilor graşi sintetici prin oxidarea direct a motorinelor. Rev. de Chimie 1955 nr. 5, p. 241.
8. *Dean R. M.*, Ind. Eng. Chem. 37 (2), 181 (1945)
9. *Drimuş I.*, *Klang M.*, *Manase I* : Fabricarea alcoolilor graşi din produse neutre de la oxidarea parafinei. Rev. Chim. ASIT nr. 6, 1955, p. 269—273.
   Klang M. şi *F. Scheuermann — Eşanu* Oxidarea parafinelor superioare spre alcooli, Rev. Chim. nr. 8, 1956, p. 462—467.

10. *Schwartz A. M. şi Perry J. W.*, Chimie et tehnologie des agents tensio — activs, Dunod 1955, p. 67—68. *Gordon Iskeep şi Alex. Mussard*, Detergenţi sintetici din petrol, Ind. Eng. Chem. Ian. 1955.
Stüpel Z.: Synthetische Wasch und Reiningungs--mittel p. 147—148.
11. *Anastasiu St. Jelescu E, Holcman S. Aisman R*, Detergenţi de tip alchilarilsulfonici în amestec cu alcooli secundari sulfataţi pornind de la benzine motorine de cracare termică. Rev. Chim. nr. 8, 1957 p, 509—516
12. *Reed. C.*, U.S. Pat. 2 046 090
13. *Gavăt I* şi *Sorin M.*, Proces tehnologic ICECHIM (1954) pentru obţinerea mersolilor (lucrare nepublicată).
Sorin M, Mersoli şi mersolaţi. Rev. Chim. 1955 nr. 2, p. 78—85.
14. *Marcus J. Detergenti sintetici*, Revista de Chimie nr. 9, 1955.
15. *Anastasiu St., Jelescu E., Weisberg A.*, Detergenţi de tip alchilarilsulfonici pornind de la motorine de cracare termică. Revista de Chimie 1956, nr. 5 p. 283—290.
16. *Anastasiu St., Bader A., Holcman S., Jelescu E., Aisman R.*,, Proces tehnologic ICECHIM pentru obţinerea dodecilbenzensulfonatului de sodiu din benzen şi trimerul izobutilenei (1957; nepublicat).
17. *Tiutiunnikov* şi alţii, Tehnologia prelucrării grăsimilor Edit. Tehnică 1957, p. 359.
18. *Profft E.*, Fette u. Seifen, 49 (12) 88 (1942).

PROCEDEU NOU PENTRU FABRICAREA NEGRULUI DE FUM DE FURNAL DIN GAZ METAN ŞI HIDROCARBURI LICHIDE

Ing. A. Stan

Prin conţinutul mai ridicat de carbon al hidrocarburilor grele şi prin caracteristicele termotehnice mai favorabile, acestea se impun în tehnologia de fabricare a negrului de fum în locul metanului. Instalaţiile existente care funcţionează cu gaz metan se adaptează cu uşurinţă la aplicarea procedeului mixt, cu creşterea productivităţii instalaţiilor de 2—3 ori, permiţînd astfel, din punct de vedere economic, folosirea acestor hidrocarburi scumpe la fabricarea negrului de fum de furnal.

Pe baza studiului comparativ al caracteristicilor termotehnice ale metanului şi ale hidrocarburilor grele, reprezentate ca tip prin motorină pentru produsele petrolifere şi antracen pentru gudroanele de cocserie, considerăm ca indicat din punct de vedere economic folosirea acestora la fabricarea negrului de fum alături de metan.

Caracteristica principală care impune folosirea hidrocarburilor superioare şi în special a celor aromatice la fabricarea negrului de fum, în locul metanului, este conţinutul specific ridicat în carbon al flacării ce se obţine la arderea acestor substanţe (tabela 1, II, *c*). Ca urmare, folosind amestecul de hidrocarburi, costul amortizării instalaţiilor se reduce în raport cu cifrele sporului de carbon pe m^3 de gaze de disociere.

De asemenea, necesarul de căldură în instalaţie scade, deoarece căldura de disociere a hidrocarburilor superioare tinde să devină pozitivă în timp ce căldura de disociere a metanului arată cifra negativă cea mai mare dintre toată hidrocarburile luate în considerare (tabela 1, II, *d*). Această caracteristică va face ca odată cu creşterea productivităţii instalaţiei, prin folosirea unor astfel de hidrocarburi, să scadă şi consumul de combustibil.

Deoarece în prezent în ţară, gazul metan pentru industria negrului de fum se obţine la un preţ redus — 0,15 bani/1000 kcal faţă de 3,9 bani/1000 kcal la motorină — deşi potenţialul energetic de ardere a hidrocarburilor superioare este mai ridicat, în special la antracen (tab. 1, I, *g*), urmează să folosim, în condiţiile noastre de instalaţie de la furnal, gazul metan numai pentru încălzire, şi ca materie primă motorina sau alte produse petroliere grele sau gudroane pentru disociere la negru de fum.

I. În cele ce urmează se arată din punct de vedere teoretic, posibilitatea care există pentru modificarea tehnologiei de fabricare a negrului de fum de furnal, iar pentru prezentarea avantajelor noii tehnologii, se ia ca punct de plecare situaţia unei uzine cu o productivitate de 125 kg negru de fum /cuptor/ h şi cu consumul specific de 10,4 m^3 CH_4/kg (0°C şi 760 mm Hg); consum care cuprinde atît gazul folosit drept combustibil, cît şi cel folosit ca materie primă.

Dacă se ţine seama de metanul echivalent pentru obţinerea negrului de fum, de

1 : 0,535 = 1,88 m^3 CH_4/kg negru de fum,

se calculează prin diferenţă gazul ce se consumă drept combustibil în instalaţie:

10,4 — 1,88 = 8,5 m^3kg negru de fum.

Tabela 1

CARACTERISTICILE TERMOTEHNICE ALE METANULUI, MOTORINEI ŞI ANTRACENULUI

	CH_4 $M = 16$	Motorină $M = 200$	Antracen $M = 178$
I. Ardere completă			
a) Puterea calorifică inferioară kcal/m^3 vapori	8 550	93,454	74 400
b) Greutatea specifică kg/m^3 vapori	0,713	8,95	7,95
c) Oxigenul necesar pentru ardere, m^3/m^3	2,00	21,3	16,5
d) Aerul necesar pentru ardere, m^3/m^3	9,52	100,0	78,5
e) Volumul gazelor de ardere m^3/m^3	10,52	108,2	81
f) Compoziţia gazelor arse:			
CO_2 %	9,50	13,6	17,3
H_2O %	19,0	12,2	6,5
N_2 %	71,5	74,2	76,2
g) Conţinutul specific de căldură, kcal/m^3 flacără	813	863	917
II. Disociere			
a) Compoziţia gazelor disociate H_2 %	25	13	5,6
C %	75	87	94,4
b) Volumul iniţial gazos echivalent, m^3/kg	1,40	0,114	0,126
în care: H_2, m^3/kg iniţial	2,80	1,46	0,63
C, kg/ iniţial	0,750	0,870	0,943
C, kg/m^3 iniţial	0,535	7,75	7,50
c) Volumul gazelor de disociere, m^3/m^3 iniţial	2,0	13,0	5,1
Volumul gazelor de disociere, m^3/kg iniţial	2,80	1,48	0,65
în care: H_2, m^3/m^3 flacără	1,0	1,0	1,0
C, kg/m^3 flacără	0,266	0,598	1,47
d) Căldura de disociere, kcal/m^3 iniţial	—800	0,00	+800
Căldura de disociere, kcal/kg negru de fum	—1 495	0,00	+106
e) Căldura de evaporare, kcal/kg	—	55	60

Cu ajutorul graficului 1, se stabileşte căldura dezvoltată în instalaţie în procesul tehnologic al furnalului, dacă se ţine seama de condiţiile de ardere reale care au loc, pentru indicele de aer de 0,48 :

$10{,}4 \times 8\,500 \times 37\ \% = 33\,000$ kcal/kg negru de fum.

Dacă se înlocuieşte gazul metan prin motorină ca materie primă în procedeul mixt, nu mai intervine consum de căldură

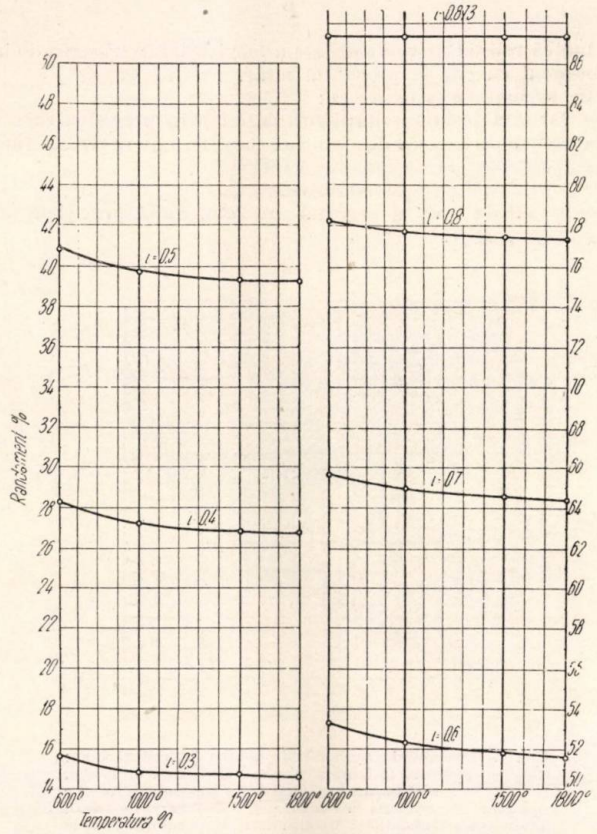


Fig. 1 Randamentul termochimic la arderea metanului cu deficit de aer, în funcţie de temperatură pentru diferiţi indici de aer. Pentru arderea metanului cu separare de 25% din carbonul molecular

pentru acoperirea căldurii de disociere a hidrocarburii superioare şi cantitatea de gaze de ardere se reduce cu cantitatea echivalentă căldurii de disociere a metanului ce se folosea pentru transformare în negru de fum, fiind necesari acum în loc de 8,5 m^3 CH_4, numai

$$8{,}5\ \frac{33\,000 - 1\,515}{33\,000} = 8{,}1\ m^3\ CH_4/kg\ negru\ de\ fum.$$

Dacă se ţine seama, mai departe, că la furnal, în condiţiile curente de lucru, volumul gazelor rezultate în reactor este de*) 67,5 m^3/kg negru de fum, folosind motorina ca materie primă, volumul gazelor de ardere se va reduce, faţă de cele obţinute prin metan, la :

$$(67{,}5 - 2 \times 1{,}88)\ \frac{8{,}1}{8{,}5} = 61\ m^3/kg\ negru\ de\ fum.$$

Pentru a menţine aceleeaşi condiţii de viteză a gazelor în instalaţie — de 4 m/s în reactor la 1 300°C — echivalentul în motorină a gazului înlocuit va fi :

$$\frac{67{,}5 - 61}{1{,}48} = 4{,}4\ kg\ motorină\ ca\ materie\ primă.$$

Ca urmare, ţinînd seama că teoretic dintr-un kg de motorină se obţine 0,87 kg negru de fum, productivitatea instalaţiei va creşte de :

$$4{,}4 \times 0{,}87 = 3{,}8\ ori$$

*) $10{,}4(2{,}8 + 7{,}95 \times 0{,}48) = 67{,}5\ m^3$ kg/negru de fum

Dacă însă mai departe se ţine seama, ca cifre aproximative, de căldura latentă de evaporare a motorinei $4{,}4 \times 60$ kcal = 265 kcal de căldura luată de plusul de negru de fum cînd se foloseşte motorina de $2{,}8 \times 0{,}31 \times 900 = 775$ kcal şi de diferenţa căldurii de încălzire a motorinei faţă de metan, de $(4{,}4 \times 0{,}65 - 2{,}28 \times 0{,}60)\ 400 = 620$ kcal, în echivalent cu :

$$\frac{265 + 775 + 620}{8\,500 \times 37\%} = 0{,}525\ m^3\ CH_4$$

este necesară o corecţie din aproape care corectează cantitatea echivalentă de motorină la 3,06 kg, iar productivitatea instalaţiei la 2,66 ori faţă de situaţia actuală cu gaz metan :

$$\frac{67{,}5 - 61\ \dfrac{8{,}1 + 0{,}525\ :\ 2}{8{,}1}}{1{,}48}\ 0{,}87 = 2{,}66\ ori$$

Pentru această tehnologie, după raţionamentul arătat, consumul specific şi productivitatea instalaţiilor în condiţiile optime vor fi :

— gaz metan pentru ardere 3,14 m^3/kg negru de fum;
— motorină ca materie primă 1,15 kg/kg negru de fum;
— productivitatea cuptorului 334 kg/negru de fum/h;

II. Faţă de aceste rezultate, randamentul teoretic de transformare a hidrocarburii în negru de fum ar urma ca să fie calculat faţă de consumul de motorină şi de metan împreună, la 38,5 %, faţă de 18 % la procedeul cu metan. Aceste rezultate nu pot fi atinse decît numai dacă motorina introdusă odată cu metanul în reactor nu intră în ardere. Această condiţie însă este greu de îndeplinit la construcţia actuală a arzătorului.

La acest procedeu, prin înlocuirea unei materii prime ieftine cu o materie primă scumpă, cum este motorina (de 28 ori mai scumpă faţă de carbonul echivalent al metanului), procedeul apare la prima vedere nerentabil ; acest lucru a frînat efectuarea experimentărilor, cu toate calităţile termotehnice superioare ale motorinei pentru această tehnologie, arătate.

Odată însă ce se ţine seama de posibilitatea măririi productivităţii instalaţiei precum şi de relaţia în care se găseşte aceasta faţă de variaţia consumului specific de motorină ca funcţie a debitului de alimentare, tehnologia negrului de fum poate fi condusă în condiţii rentabile pe seama cheltuielilor fixe ce se economisesc pe unitate de produs, în măsură să acopere valoarea motorinei consumate. Însemnînd cu x' variaţia consumului teoretic de metan ca materie primă în înlocuirea sa cu motorină, se găseşte relaţia (1) care arată variaţia productivităţii instalaţiei în raport cu această variabilă independentă.

$$y = 1 - x' + \left[\frac{67{,}5 - (67{,}5 - 2 \times 1{,}88\ x')\ \dfrac{33\,000 - 1{,}88.815}{33\,000} \times x'}{1{,}48}\right] 0{,}87\ \frac{2{,}66}{3{,}80} \qquad (1)$$

Cu ajutorul acestei ecuaţii se trece mai departe la stabilirea relaţiei debitului de alimentare cu motorină în funcţie de creşterea productivităţii instalaţiei.

$$\text{Debitul de alimentare} = y \cdot \frac{125}{0{,}87} \qquad (2)$$

în care :

125 es e producţia de negru de fum după procedeul cu gaz, kg/h cuptor ;
0,87 — conţinutul specific de carbon al motorinei, kg/kg.

Cu ajutorul ecuaţiei (2) se construieşte graficul 2, cu care se stabileşte variaţia productivităţii instalaţiei în funcţie de încărcarea cu motorină a injectorului.

De asemenea, cu relaţia (1) găsim relaţia care stabileşte variaţia productivităţii instalaţiei în funcţie de variaţia consumului specific de motorină.

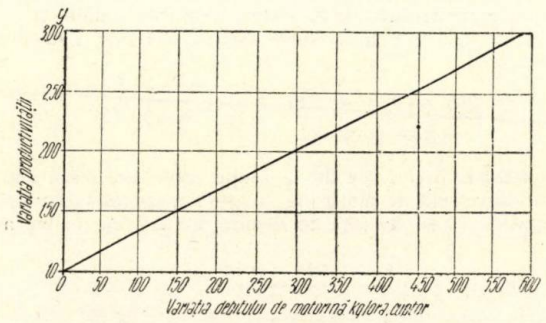


Fig. 2. Variaţia productivităţii instalaţiei în funcţie de încărcarea cu motorină

Însemnînd cu x consumul de motorină raportat faţă de cantitatea de negru de fum produsă din motorină, se obţine relaţia :

$$x = \frac{y - (1 - x')}{0{,}87} \qquad (3)$$

Deoarece pentru uşurinţa evidenţelor şi a înţelesului procesului, în locul consumului specific considerat numai pe seama negrului de fum produs prin motorină, în locul lui x se ia ca variabilă a funcţiunii consumul de motorină raportat la producţia mixtă, se stabileşte relaţia :

$$\frac{x}{y} = \frac{y - (1 - x')}{0{,}87\ y} \qquad (4)$$

în care :

$\frac{x}{y}$ este consumul specific considerat faţă de producţia totală de negru de fum.

Cu această nouă funcţiune se trasează curba *I* din graficul din fig. 4.

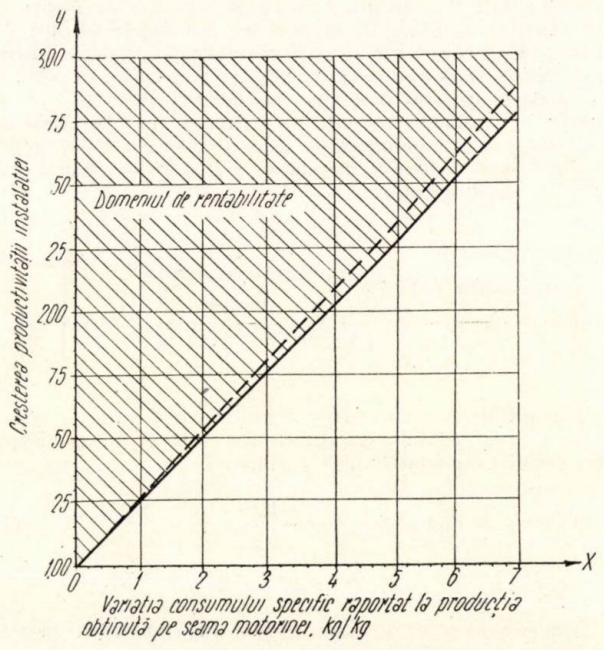


Fig. 3 Limita de rentabilitate a procedeului mixt CH_4 + motorină la fabricarea negrului de fum de furnal, în funcţie de variaţia productivităţii instalaţiei şi a consumului specific raportat la producţia de negru de fum din motorină: - - - limita inferioară a rentabilităţii determinată de costul de uzină de 1,47 lei/kg negru de fum obţinut din metan: —— limita inferioară a rentabilităţii determinată de costul comercial de 1,54 lei/kg negru de fum obţinut din metan.

Studiul acestei funcţiuni, ţinînd seama de coeficientul unghiular, indică o creştere mai accentuată a productivităţii instalaţiei faţă de creşterea consumului specific, ceea ce presupune o creştere a rentabilităţii procedeului odată cu creşterea debitului de alimentare cu motorină a instalaţiei.

Într-adevăr, stabilind funcţiunea :

$$y = \frac{px + P}{P} \qquad (5)$$

se indică relaţia de rentabilitate a fabricaţiei la trecerea de la procedeul cu gaz la procedeul mixt.

În această relaţie avem :

y — variaţia productivităţii instalaţiei prin procedeul mixt ;
x — consumul specific de motorină considerat la negrul de fum obţinut pe seama motorinei ;
p — preţul de cost al motorinei ;
P — preţul de cost al negrului de fum, după procedeul cu gaz, lei/t.

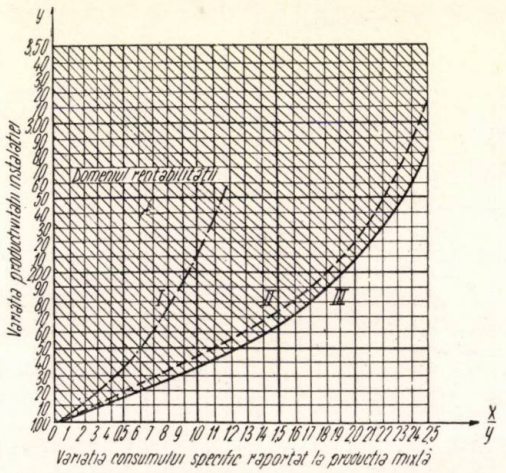


Fig. 4. Domeniul de rentabilitate pentru procedeul mixt: CH_4 + motorină la fabricarea negrului de fum de furnal, în funcţie de variaţia productivităţii şi a consumului specific raportat la producţia mixtă de negru de fum: - - - - limita inferioară a rentabilităţii determinată de costul de uzină de 1,47 lei/kg negru de fum, în 1956, la producţia cu CH_4; —— limita inferioară a rentabilităţii determinată de costul comercial de 1,54 lei kg/negru de fum, în 1956, la producţia cu CH_4; —.—.— limita superioară a rentabilităţii în condiţiile de lucru teoretice ale parametrilor actuali pentru motorină.

Tabela 2

Indicele	Procedeul cu metan	Procedeul cu metan + motorină
I. Productivitatea instalaţiei, kg/cuptor/h	125	330
(economie de investiţie, lei)	—	42 000 000
(economie de amortizări, mii lei/an)	—	4 207 000
II. Consum de calorii, kcal kg/negru	86 000	39 000
Sub formă de metan combustibil, m^3/kg	8,5	3,14
Sub formă de metan materie primă, m^3/kg	1,88	—
Sub formă de motorină materie primă, kg/kg	—	1,15
III. Randamentul de transformare faţă de carbon	18 %	38,5 %
IV. Consum de curent, kWh/t	172,7	65
V. Consum de apă, m^3/t	31,1	12
VI. Productivitatea muncii, mii lei/salariat/an	116	280

Reprezentarea grafică a acestei funcţiuni delimitează domeniul de rentabilitate al procedeului mixt de fabricare a negrului de fum de furnal în scara de coordonate : y = va-

riaţia productivităţii instalaţiei şi x = variaţia consumului specific considerat faţă de producţia provenită pe seama motorinei (fig. 3).

Deoarece, după cum am mai spus, pentru uşurinţă, consumurile se raportează la producţia mixtă, din relaţia (5) se trece la relaţia (6) :

$$\frac{x}{y} = \frac{Px}{px + P} \qquad (6)$$

Această nouă funcţiune se înscrie prin curbele *II* şi *III* în graficul 3, încît studiul acestor funcţiuni înscrise permite aprecierea rentabilităţii procedeului condus cu diferite debite de motorină în condiţiile teoretice de realizare.

Conduşi de aceste consideraţii teoretice, totodată avînd informaţii că şi în alte ţări se folosesc produse petrolifere la fabricarea negrului de fum de furnal, am proiectat adaptarea furnalelor existente, pentru trecerea la folosirea unui procedeu mixt : metan + motorină, pe consideraţiile arătate ca fiind procedeul cel mai indicat condiţiilor noastre economice. Acest procedeu apare cu atît mai indicat, dacă ţinem seama de preţurile internaţionale atît ale negrului de fum, cît şi ale motorinei. Transformînd motorina în negru de fum se pot obţine de 4,5 ori mai multe devize decît prin valorificarea directă a motorinei.

De asemenea, arătăm rezumativ în tabela de mai jos îmbunătăţirea indicilor tehnico-economici ce se realizează în condiţiile teoretice ale procesului de producere a negrului de fum prin procedeul mixt. (tab. 2)

CATALIZATORI DE DEHIDROGENARE A BUTANULUI LA BUTADIENĂ

Ing. I. Diaconescu, chim. St. Aldescu şi ing. N. Pantea

In articol se prezintă rezultatele obţinute în laboratorul de butadienă din Institutul Petrochim în ceea ce priveşte prepararea şi experimentarea unor cetalizatori pentru prepararea butadienei din butan prin hidrogenarea în două faze, în pat fix. Se descriu metoda de preparare şi indicii de lucru ai unui catalizator pe bază de alumină indigenă, foarte bună pentru hidrogenarea parafinelor la olefine, precum şi două tipuri de catalizatori cunoscuţi, încercaţi cu rezultate bune în acest laborator la hidrogenarea olefinelor. Cercetările urmează să fie continuate în pilot.

Datorită dezvoltării impetuoase pe care a luat-o în ultimii ani industria cauciucurilor sintetice, butadiena are astăzi fără îndoială cea mai mare greutate specifică în sinteza organică pe scară mondială.

În momentul de faţă asistăm la un avînt tot mai puternic al producţiei de butadienă în unele ţări. Se construiesc sau sînt în proiect numeroase fabrici noi atît în ţările cu tradiţie în acest domeniu, cît şi într-o serie de ţări care îşi pun pentru prima oară această problemă. Printre acestea se numără şi ţara noastră, care, potrivit directivelor partidului şi guvernului, trebuie să devină în scurt timp una din principalele producătoare de cauciuc sintetic butadien-stirenic din Europa. În acest scop au şi fost întreprinse în laboratoarele unor institute de cercetări lucrări cu privire la prepararea şi polimerizarea sau copolimerizarea butadienii. Asupra unora din ele, cît şi asupra problemei în general au şi apărut unele comunicări în presa noastră de specialitate [1, 2, 3, 4]. Datorită acestui fapt, cît şi numeroaselor publicaţii cu privire la butadienă în literatura de peste hotare, în articolul de faţă ne vom mărgini la o introducere cu totul generală în subiect, trecînd sub tăcere chiar şi enumerarea multiplelor căi de preparare a butadienei şi vom expune principalele date obţinute în laboratorul de butadienă de la Institutul Petrochim care se ocupă de prepararea butadienei din butan.

Terminologie

În interpretarea şi aprecierea rezultatelor noastre ne-am folosit de următorii termeni :

— randament — procentajul molar de materie primă transformată după reacţia dorită, la o singură trecere ;

— conversie — procentajul molar de materie primă transformată după toate reacţiile care au loc, la o singură trecere ;

— selectivitate — procentajul molar de materie primă transformată după reacţia dorită raportată la totalul materiei prime convertite, la o singură trecere. Rezultă că :

$$\text{selectivitatea} = \frac{\text{randament}}{\text{conversie}} \cdot 100\,\%$$

*

Aşa cum este pusă la punct astăzi obţinerea industrială a butadienei din butan, procesul poate fi înfăptuit în două variante :

a) dehidrogerarea *n*-butanului în 2 trepte — mai întîi la *n*-butene, iar apoi dehidrogenrarea acestora la butadienă —1,3 ;

b) dehidrogenrarea *n*-butanului direct la butadienă —1,3— într-o singură treaptă.

Prin „treaptă" se înţelege un proces catalitic de sine stătător. La aceasta trebuie adăugat că schema tehnologică a procesului în ansamblu se poate prezenta sub forma unor diverse combinaţii ale celor două variante amintite, în funcţie de numeroşi factori economici care se iau în consideraţie atunci cînd se proiectează o unitate productivă. Între aceştia principalii sînt : diferenţa de preţ de cost între butene şi butan ; complicaţiile şi costul pe care le prezintă aparatura şi tehnologia de separare a produşilor intermediari ; costul catalizatorului pentru treapta 2-a. Este neîndoios însă că dacă se va pune la punct un catalizator potrivit, procesul într-o singură treaptă se va impune rapid şi în toate unităţile industriale.

Dehidrogenarea catalitică a *n*-butanului la butadienă în două trepte s-a dezvoltat în cursul anilor prin contribuţia unui mare număr de cercetători din diferite ţări, [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31]. Ca urmare, s-a stabilit deocamdată că pentru dehidrogenarea butanului cel mai bun catalizator este un amestec de oxid de crom şi alumină, conţinînd mici adaosuri de oxid de potasiu. Raportul între componente nu este deloc rigid şi conţinutul lor poate fi următorul :

Al_2O_3	60—90 % g
Cr_2O_3	8—40 % g
K_2O	1—2 % g.

Se pare că mărirea conţinutului de Cr_2O_3 în aceste limite influenţează însă în bine activitatea catalizatorului în timp [5, 9]. Metodele de preparare a catalizatorului sînt descrise suficient în literatură [5, 7, 8, 9, 10]. Unii cercetători [9, 10] recomandă insistent adăugarea la catalizator a unei cantităţi determinate de oxid de beriliu care ar putea mări randamentul reacţiei de dehidrogenare chiar pînă la 80—90 %.

Pentru dehidrogenarea butenelor la butadienă există astăzi două tipuri de catalizatori :

1. Catalizatori de oxizi metalici.
2. Catalizatori de fosfaţi.

În primul tip se încadrează o serie de catalizatori preparaţi printr-o mare diversitate de combinaţii ale oxizilor metalici, dintre care principalii sînt oxid de fier, oxid de crom, oxid de magneziu, oxid de potasiu, oxid de cupru [5, 7, 8, 19, 20], iar în cel de al doilea — un catalizator constituit din fosfaţi de calciu şi nichel promotat cu oxid de crom [17].

De fapt dehidrogenarea olefinelor la diolefine poate avea loc şi pe catalizatorul de oxizi de crom şi aluminiu, însă

întrucît acesta este instabil în prezenţa vaporilor de apă care se folosesc la dehidrogenarea olefinelor drept diluant pentru coborîrea presiunii parţiale a hidrocarburilor, nu poate fi folosit decît, în cazul cînd reacţia are loc, fie în prezenţa unui alt diluant, fie sub vacuum. Aceasta ridică probleme de rentabilitate din care cauză catalizatorul oxid de aluminiu, oxid de crom, oxid de potasiu nu se foloseşte în general în acest scop. Subliniem că din motive termodinamice [12] reacţia de dehidrogenare a olefinelor necesită o presiune subatmosferică, mai mică decît în cazul dehidrogenării parafinelor. În afară de aceasta, instabilitatea termică a butadienei de asemenea obligă să se lucreze la presiuni subatmosferice. Folosirea vaporilor de apă în acest scop este cea mai indicată, atît din punct de vedere tehnologic, cît şi economic. Într-adevăr, în comparaţie cu un gaz inert, de pildă azotul, vaporii de apă prezintă următoarele avantaje :

1. Pot fi mai uşori separaţi din gazele de reacţie ;
2. determină o regenerare parţială a catalizatorului chiar în timpul dehidrogenării ;
3. posedînd o căldură specifică ridicată constituie un bun transportor de căldură, ceea ce este foarte important mai ales în cazul dehidrogenării în reactoare adiabatice.

Ţinînd seama că şi catalizatorul $Al_2O_3-Cr_2O_3-K_2O$ este capabil ca în anumite condiţii să dehidrogeneze olefinele, s-a elaborat procedeul de obţinerea butadienei din butan într-o singură treaptă de cataliză, lucrîndu-se de fapt cu un recirculat intern de butan — butenă, căruia i se adaugă butan proaspăt. Avînd în vedere că în acest caz butenele sînt deja diluate cu butan, este necesară o cantitate redusă dintr-un diluant inert şi poate apare raţională folosirea în acest caz a azotului, bioxidului de carbon, metanului, vaporilor unui lichid organic inert, etc sau chiar dehidrogenarea sub vacuum parţial. Pe catalizatori se petrec deci două reacţii : butanul se dehidrogenează la butene, iar butenele la butadienă. În ce măsură aceste două reacţii sînt paralele sau succesive nu este pe deplin clarificat, important este că pentru ca procesul să devină real trebuie ca în amestecul de materie primă consumul de butan să fie mai mare decît cel de butene.

Deoarece condiţiile de dehidrogenare a butanului şi a butenelor se deosebesc între ele, este destul de greu ca în cazul dehidrogenării într-o singură treaptă să se asigure selectivităţi şi randamente bune şi se merge uneori chiar pe linia unei conversii exagerate a butanului la cărbune, în scopul utilizării ulterioare a căldurii degajate prin arderea acesteia în timpul regenerării.

În afară de cele de mai sus care se referă la dehidrogenarea pe catalizator în strat fix, în momentul de faţă în tehnica industrială îşi cucereşte poziţii din ce în ce mai avansate procedeul de dehidrogenare pe catalizatori fluidizaţi, care au fost puşi la punct deocamdată numai pentru dehidrogenarea butanului la butene.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

În laboratorul de butadienă al Institutului Petrochim au fost preparaţi şi încercaţi, o serie de catalizatori atît pentru dehidrogenarea butanului, cît şi pentru dehidrogenarea butenelor. Pe baza rezultatelor obţinute, sînt în curs de preparare cantităţi mari din aceşti catalizatori, necesari continuării studiului lor într-o instalaţie pilot pusă la punct recent în institut.

Dehidrogenarea butanului

Prepararea catalizatorului. Pentru dehidrogenarea butanului s-a preparat un catalizator de compoziţie Al_2O_3 — 70 % g, Cr_2O_3 — 28,5 % g, nedeterminate 1,5 %.

Ca materii prime pentru catalizatori s-au folosit :

— alumina hidrată tip B, pulbere fină aglomerată de la Combinatul Chimic nr. 2 cu un conţinut de circa 35 % Al_2O_3, 1 % Na_2O, 0,8 % Si O_2, 0,05 % Fe_2O_3 ;

— anhidrică cromică tehnică, minimum 93 % Cr O_3.

Nu am mai adăugat oxid de potasiu, întrucît alumina ca atare conţine oxid de sodiu.

Prepararea catalizatorului s-a făcut în felul următor : alumina crudă s-a uscat timp de 2 ore în etuvă la 110°C cînd şi-a pierdut aproximativ 35—40 % din greutate, iar praful, cernut printr-o sită de 0,5 mm, s-a amestecat cu 5 % din greutate lubrifiant (stearină) şi s-a tabletat. Tabletele au fost supuse unei calcinări gradate în curent de aer, 3 ore la 350°C şi 2 ore la 500°C avînd grija ca urcarea temperaturii să se facă cu o viteză de 100°C pe oră. După aceea, 21 g tablete s-au pus la impregnat timp de 1 oră într-o soluţie obţinută prin dizolvarea a 19 g anhidridă cromică în 15 litri apă distilată. Tabletele impregnate s-au zvîntat pe o placă perforată de sticlă şi au fost uscate 3 ore la 110°C.

Aparatura de dehidrogenare. Experienţele de dehidrogenare au fost făcute parte într-un reactor de cuarţ, parte într-un reactor de ceramică. În ambele cazuri reactorul a fost un tub cu diametrul de 18 mm şi lungimea 600 mm, aşezat în poziţie verticală într-un cuptor electric lung de 300 mm, astfel ca încărcătura de catalizator, susţinut la partea inferioară de un strat de inele ceramice (din cele folosite la izolaţia rezistenţelor electrice), să se găsească la 2/3 de la intrarea în cuptor. Înaintea reactorului s-a aşezat un contor de gaze pentru măsurarea debitelor şi un turn cu clorură de calciu pentru uscarea gazelor, iar după reactor un barbotor cu apă şi un gazometru metalic de 50 l pentru captarea gazelor de reacţie. Pentru măsurarea şi reglarea temperaturii ne-am folosit de un termocuplu introdus într-o teacă de cuarţ concentrică cu tubul de reacţie şi legat la un termoregulator.

Modul de lucru. În reactor s-au încărcat de regulă 22 cm^3 tablete de catalizator uscat şi s-a pornit activarea într-un curent slab de aer sau azot, urcîndu-se temperatura treptat, cu 125°C/h, pînă la 550°C, unde s-a menţinut timp de 3 ore, suficient pentru uscarea definitivă a catalizatorului, reducerea cromului la crom trivalent şi trecerea aluminiului în forma de oxid activ. După acest regim catalizatorul îşi reduce volumul cu circa 10 % şi greutatea în mod corespunzător.

Drept materie primă am folosit un aragaz de la rafinăria nr. 1 avînd compoziţia arătată în tabela 1.

Tabela 1

COMPOZIŢIA ARAGAZULUI FOLOSIT LA DEHIDROGENARE

Componenţi	%vol.
$C_1 + C_2$	—
C_3H_8	4,24
$i-C_4H_{10}$	37,3
$n-C_4H_{10}$	57,5
olefine	—
reziduu la distilare	1,13

Avînd în vedere că separarea produşilor de reacţie nu ne-a interesat, am considerat că se poate lucra pe un asemenea gaz, făcînd toate calculele pentru suma $i + nC_4$. Acest lucru nu poate da naştere la erori apreciabile, dacă ţinem seamă că cu toate deosebirile ce există între condiţiile de dehidrogenare termică a izo şi *n*-butanilor, în cazul folosirii catalizatorilor tabela devine cea expusă mai jos [7].

Tabela 2

DEHIDROGENAREA BUTANILOR

Materia primă	Compoziţia gazului de reacţie % olefine		Productivitatea V. Olefine/V. reactor/h	
	Catalitic	Termic	Catalitic	Termic
Izobutan	31	18	156	24
n-butan	30	4	152	40

Încercările noastre au constat în general din cîte una oră de dehidrogenare urmată de una oră regenerare. Dehidrogenările s-au făcut la temperatura de 500...568°C, presiunea atmosferică, viteza spaţială de 600—1 600 l aragaz la litru catalizator pe oră. Pentru regenerare am folosit azot tehnic conţinînd 4—6 % oxigen, care s-a trecut peste catalizator.

La temperatura de reacţie, cu viteza de 700 l/l/h în primele 15 minute şi 1 500 l/l/h în restul de 45 minute. Regenerarea se consideră terminată cînd proba de bioxid de carbon în gaze arată valori sub 0,2 %. Cîteva încercări de regenerare cu

aer au dus la ratarea încărcăturii de catalizator prin arderea parţială rapidă (sînt suficiente 1—2 asemenea regenerări) a acestuia.

Rezultate obţinute. Lucrînd în condiţiile de mai sus am obţinut pe şarje repetate rezultate apreciabile. În tabela 3 sînt trecute datele culese pe una din şarjele care au lucrat peste 50 ore de reacţie (cicluri complete).

Tabela 3

DATELE ASUPRA DEHIDROGENĂRII CATALITICE A BUTANULUI

Nr. ciclului	Vit. spaţ l/l/h	Temp. °C	*) C_4 nesat. % vol.	Randament	Conversie	Selectivitate
45	1 200	500	17,95	23,4	24,3	96,0
44	600	520	21,45	35,5	45,3	78,4
42	800	520	23,30	35,5	44,7	79,5
43	1 200	520	22,81	34,7	40,1	86,5
46	1 200	540	28,85	46,7	49,2	95,0
47	1 600	560	27,89	45,8	52,1	88,0

*) Conţinutul în butadienă este de 0,5—2% vol.

După cum se vede, cele mai bune rezultate se obţin la 540°C şi 1 200 l/l/h. Un studiu mai amănunţit al influenţii temperaturii şi vitezei spaţiale asupra randamentului şi selectivităţii reacţiei a condus la aceleaşi concluzii. S-a cercetat domeniul de temperatură cuprins între 480...580°C la viteze spaţiale variind între 300—2 000 l/l/h.

Compoziţia gazului de reacţie obţinut în condiţiile optime este dată în tabela 4.

Tabela 4

COMPOZIŢIA GAZULUI DE REACŢIE LA DEHIDROGENAREA BUTANULUI

Componenţi	Materie primă %vol.	Gaz de reacţie % vol.
H_2	—	35,10
C_1	—	0,45
C_2H_4	—	0,68
C_2H_6	—	0,68
C_3H_6	—	1,56
C_3H_8	4,24	2,28
C_4H_6	—	0,45
C_4H_8	—	28,89
C_4H_{10}	94,8	29,11
C_5+	1,13	0,70

Observaţii: Cărbunele provenit din cracări nu este cuprins în tabelă.

S-a încercat de asemenea un catalizator conţinînd numai 9,35 % Cr_2O_3, preparat după aceeaşi reţetă ca cel de mai înainte, cu deosebirea că impregnarea aluminei s-a făcut cu o soluţie mai diluată de CrO_3. Rezultatele obţinute pe acest catalizator în primele ore de lucru nu diferă de cele obţinute pe catalizatorul cu 28,5 % Cr_2O_3, dar este mai sensibil la temperatură înaltă, unde se dezactivează mai uşor şi oboseşte mai repede .Acest fenomen observat de noi concordă cu concluziile autorilor străini pomenite la începutul acestui articol.

În afară de acestea, noi am preparat un catalizator de oxizi de crom şi aluminiu prin coprecipitare, după metoda următoare : pentru 100 g catalizator s-au luat 7,700 l aluminat de sodiu preparat prin dizolvarea aluminiului metalic într-un exces de hidroxid de sodiu concentrat şi conţinînd 10,45 g Al_2O_3 la litru, în care s-a turnat sub agitare o soluţie de azotat de crom în hidroxid de sodiu (130, 2 g Cr $(NO_3)_3$ + 600 g NaOH + 600 cm³ H_2O). Din acest amestec s-au coprecipitat hidroxizii de aluminiu şi crom prin turnarea înceată sub agitare a 1 300 cm³ acid azotic 1 : 1 (*p*H final cuprins între 5—6). Pasta obţinută a fost filtrată, spălată şi uscată, apoi s-a mojarat, iar praful obţinut, s-a tabletat. Încercările de dehidrogenare efectuate pe acest catalizator au dat de asemenea rezultate bune : randamente în jur de 30 % la selectivităţi de peste 80 %. Neajunsul principal al acestui catalizator a fost acela că regenerarea necesita circa o oră şi jumătate. Aceasta probabil datorită faptului că din compoziţia catalizatorului lipsea oxidul alcalin.

Încercările de a folosi drept materie primă pentru prepararea catalizatorilor alumină calcinată sau oxid de aluminiu pur calcinat, nu au dat rezultate, deoarece probabil oxidul de aluminiu s-a prezentat în ambele cazuri în forma sa neactivă. Nici chiar digerarea (fierberea la reflux) cu acid azotic nu a putut ridica randamentul dehidrogenării pe asemenea catalizatori la mai mult de 15 %. Am încercat de asemenea o serie de catalizatori de oxid de crom şi caoline sau bentonite, conţinînd 10—50 % bioxid de siliciu, 6—20 % oxid verde de crom, 7—70 % oxid de aluminiu, preparaţi în diverse moduri, dar nu s-au putut obţine randamente la butene mai mari de 18 %. Concentraţia de nesaturate în gazele de reacţie a fost de maximum 20 %, dintre care 3—6 % etilenă.

Catalizatorii de coprecipitare a hidroxizilor din soluţia de azotaţi de aluminiu şi crom au dat rezultate satisfăcătoare : 30—35 % randament la peste 22 % butene în gazele de reacţie. Cu această ocazie s-a dovedit că în ceea ce priveşte posibilităţile de regenerare, precipitarea cu alcali este de preferat faţă de cea cu amoniac.

Dehidrogenarea butenelor

Prepararea catalizatorilor. Pentru dehidrogenarea butenelor am încercat ambele tipuri de catalizatori pe care le-am amintit la începutul articolului. Dintre catalizatorii de oxizi metalici, folosindu-ne de reţetele puse la dispoziţie de literatură [5], am preparat unul de compoziţia următoare :

MgO — 73,5 % g
Fe_2O_3 — 18,1 % g
CuO — 4,2 % g
K_2O — 4,3 % g

utilizînd ca materie primă oxidul de magneziu farmaceutic. Cît priveşte catalizatorul de fosfaţi de calciu şi nichel, ne-am condus după datele expuse de autorii săi în literatură [17] şi am preparat numeroase şarje de compoziţia medie următoare :

PO_4 — 58 %
Ca — 33,3 %
Ni — 6,6 %
Cr_2O_3 — 2,17 %

Materialele folosite au fost chimic pure sau pentru analiză

Aparatura de dehidrogenare. Dehidrogenarea butenelor s-a făcut într-o instalaţie constînd dintr-un reactor tubular vertical de cuarţ ∅ 18 mm şi lungimea 1 000 mm aşezat într-un cuptor electric cu mufă cilindrică, un contor pentru măsurarea debitelor de gaz, un manometru cu mercur, un separator de picături, un refrigerent şi un gazometru de 20 l gradat, pentru captarea gazelor de reacţie. La intrare, reactorul este prevăzut cu un sistem de picurare reglabilă a apei necesare pentru diluţia butenelor. Temperatura se măsoară cu un termocuplu de Pt—Rh—Pt aşezat între mufa cuptorului şi reactor şi legat la un termoregulator.

Modul de lucru. În reactor am încărcat 20 sau 40 cm³ catalizator (după cum s-a lucrat cu catalizator de oxizi metalici sau de fosfaţi), sprijinit pe un strat de inele ceramice. Catalizatorii s-au activat conform reţetelor, s-a pornit picurarea apei, după care s-a început trecerea butenelor.

Drept materie primă am folosit *n*-butene obţinute în laboratorul nostru prin deshidratarea alcoolului butilic normal (primar şi secundar) pe granulină activată, la 280...300°C. Analiza a arătat că aceste butene sînt practic pure.

În cazul ambilor catalizatori dehidrogenările au durat o oră, fiind urmate de regenerări cu apă pentru catalizatorul de oxizi şi cu apă şi aer pentru catalizatorul de fosfaţi. Durata regenerării, o oră. Temperatura de lucru stabilită de noi ca fiind optimă, 610...630°C, iar viteza spaţială şi raportul vapori de apă/butene au fost diferite pentru fiecare catalizator.

Rezultate obţinute. Lucrînd pe catalizatorul de oxizi metalici la 610...630°C cu viteze de 580—600 l/l/h şi un raport

de vapori de apă/hidrocarburi = 10/1 am obţinut randamente de 20—22 % şi selectivităţi de 70—75 % la o concentraţie de butadienă în gazele de reacţie de 12—13 %. Cercetînd influenţa temperaturii asupra reacţiei am constatat că de pildă conţinutul de butadienă în gazele de reacţie prezintă un maximum la 625°C unde se obţine şi cel mai bun randament. Peste 635°C aceste valori scad brusc datorită probabil cracării butadienei , în timp ce conţinutul în CO_2 şi conversia cresc. Mărind raportul vapori/butene sau viteza spaţială se înregistrează bine înţeles o deplasare a acestei limite de temperatură.

În graficul 1 se ilustrează variaţia concentraţiei de butadienă cu temperatura, iar în tabela 5 conversia în funcţie de temperatură.

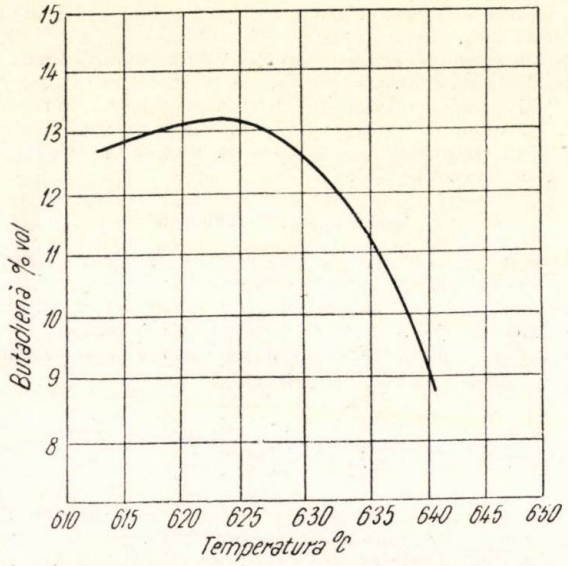


Fig. 1 Variaţia concentraţiei de butadienă în gazele de reacţie în funcţie de temperatură

Tabela 5

INFLUENŢA TEMPERATURII ASUPRA CONVERSIEI

Temperatura °C	Conversia %
605	23,5
625	24,3
645	26,8

În cursul lucrărilor s-a observat că rectoarele de cuarţ sînt puternic atacate, pînă la distrugere. Presupunem că acest fapt se datoreşte potasiului conţinut în catalizator. Din această cauză, ulterior, pentru acest tip de catalizatori s-a adoptat un reactor din oţel inoxidabil.

Gazele de reacţie obţinute pe catalizatorul de oxizi au un conţinut apreciabil de oxizi de carbon, care reprezintă uneori pînă la 7 %. Pentru a obţine cantitatea totală de cărbune de cracare s-au însumat oxizii de carbon din gazele de reacţie cu cei de la regenerare, cu care ocazie s-a dovedit că aproape 3/4 din acest cărbune se îndepărtează ca oxizi chiar în timpul reacţiei şi numai o mică parte rămîne pentru regenerare. Cum totuşi regenerarea durează destul de mult, în orice caz 1/2 oră, chiar în cazul cînd se foloseşte acelaşi debit de apă ca la reacţie, situaţia se explică fie prin aceea că arderea cărbunelui depus pe catalizator are loc mai încet decît în cazul cînd acest cărbune ar arde chiar în momentul formării, fie prin existenţa unei reacţii directe între hidrocarburi şi vapori de apă în timpul dehidrogenării. Ipoteza a doua ni se pare verosimilă, întrucît în anumite condiţii, gazele de reacţie au conţinut oxizi de carbon fără ca pe catalizator să se fi depus o cantitate perceptibilă de cărbune.

Pe de altă parte, s-a constatat că o bună parte din cracări au loc pe seama butadienei formate prin hidrogenare, deşi aceasta reprezintă abia 12—13 % din totalul gazelor de reacţie. Verificarea practică a acestui fapt s-a făcut prin trecerea peste catalizator a unui curent de butadienă, cînd s-a obţinut o cantitate mai mult ca dublă de bioxid de carbon, în comparaţie cu experienţele normale şi aceasta chiar la o temperatură mult mai joasă, de ordinul 540...560°C.

Pe catalizatorul de fosfat au fost obţinute cele mai bune rezultate ale noastre, care au reprodus perfect indicaţiile cercetătorilor străini. La 610...630°C, butenele trecute cu viteza de 130—140 l/l/h şi diluate cu vapori de apă în raportul de 30/l sau viteza de 400 l/l/h la o diluţie de 18—20/l au dat următoarele rezultate: randament 35—38 % şi selectivitate 89—95 %, la o concentraţie a butadienei în produsul de reacţie de 22—25 %.

S-a constatat că în cazul catalizatorului de fosfat nu este permisă nici un moment trecerea butenelor fără diluant, deoarece au loc cracări foarte mari la cărbune, care necesită o regenerare îndelungată. Pentru ca o încărcătură proaspătă să intre în regimul normal de activitate, a fost nevoie de regulă de10—16 ore de dehidrogenare, timp în care selectivitatea creşte gradat de la 70 la peste 90 %.

În studierea acestui catalizator ne-au interesat mai mult viteza spaţială a butenelor şi diluţia acestora cu vapori de apă, întrucît prima este prea mică, iar a doua prea mare în comparaţie cu alţi catalizatori. Cu privire la viteza spaţială, am obţinut datele trecute în tabela 6, iar datele referitoare la rolul gradului de diluţie obţinute de noi sînt diagramate în fig. 2.

Tabela 6

ROLUL VITEZEI SPAŢIALE A BUTENELOR
RAPORTUL BUTENE/VAPORI APĂ=1/20: t = 610°C

Butene l/l|h	Conversia %	Selectivitatea %
134	45,8	76,0
235	40,1	82,5
405	36,7	95,0

Din graficul 2 se vede că la o variaţie a gradului de diluţie de la 20—40 conversia scade cu 4—5 %, în timp ce selectivitatea creşte cu aproape 20 %. Aceasta înseamnă că diluţia influenţează în special stabilitatea termică a butadienei.

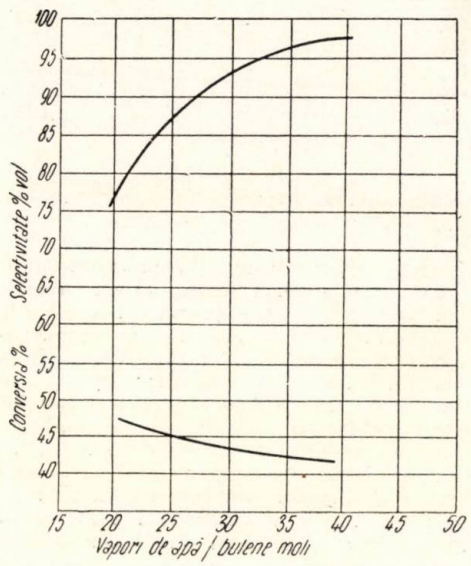


Fig. 2 Variaţia conversiei şi a selectivităţii în funcţie de gradul de diluţie a materiei prime, la viteza spaţială a butenelor de 130 l/l/h şi temperatura de 620...630°C

Analiza gazelor de reacţie de la dehidrogenarea butenelor a arătat un conţinut mare de oxizi de carbon în cazul catalizatorului de oxizi metalici, anume 6—7 %, în timp ce pe

catalizatorul de fosfaţi arareori se depăşeşte cifra de 2%. Acelaşi fenomen se observă în legătură cu conţinutul de C_3 în produsul de reacţie. În cazul oxizilor acest conţinut poate ajunge la 3%, iar în cazul fosfaţilor abia se detectează cantităţi infime din fracţia C_3 în timpul distilării Podbielniak. În legătură cu aceasta nu este greu să-ţi dai seama de la început dacă un catalizator de dehidrogenare a butenelor este reuşit sau nu, judecînd numai după concentraţia bioxidului de carbon şi a butadienei din gazele de reacţie şi după creşterea de volum în timpul experienţei.

Întrucît scopul nostru imediat consta în a prepara catalizatori pentru încercările ce urmau să se întreprindă în pilot, am urmărit influenţa materialului din care este confecţionat reactorul asupra rezultatelor dehidrogenării. Cu această ocazie am constatat că pentru catalizatorii de fosfaţi nu se recomandă folosirea reactoarelor din oţel inoxidabil V2A, în care reacţia devine foarte capricioasă, ajungîndu-se uneori la o degajare de CO_2 de cîteva ori mai mare decît normal.

Acest fenomen este determinat probabil de prezenţa în oţel a nichelului şi se petrece pe seama butadienei, al cărei conţinut în gazele de reacţie scade. Încercările de a folosi tuburi de ceramică n-au putut fi duse pînă la capăt, deoarece acestea se spărgeau foarte uşor din cauza apei de diluţie cu care veneau în contact. Un catalizator de fosfaţi preparat pe bază de fosfat de sodiu tehnic nu a dat rezultate bune.

Concluzii

1. S-a preparat un catalizator activ de dehidrogenare a butanului şi probabil şi a altor parafine la olefine, pe baza aluminei hidratate de la Combinatul Chimic nr. 2.
2. Alumina calcinată, caolinele şi bentonitele cu un conţinut apreciabil de bioxid de siliciu, nu dau catalizatori activi.
3. Au fost reproduşi cu rezultate bune catalizatorul de oxizi metalici cu oxid de magneziu ca suport şi catalizatorul de fosfaţi pentru dehidrogenarea butenelor la butadienă şi probabil şi altor monoolefine la diolefine cu legături duble conjugate. Catalizatorul de fosfat de calciu şi nichel nu poate fi preparat din materii tehnice.

Faţă de selectivitatea şi conversia ridicată pe care le dă catalizatorul de fosfaţi, în comparaţie cu cel de oxizi metalici prezintă dezavantajul unui consum de apă dublu, al unei productivităţi mai mici şi mai ales acela al costului considerabil. Ţinînd seama că prepararea acestui catalizator necesită numai substanţe pure, costul unui kilogram s-ar ridica în cazul ţării noastre la cîteva sute de lei, în timp ce preţul unui catalizator de oxizi metalici ar fi de ordinul a zeci de lei. La acestea trebuie adăugată simplitatea tehnologiei de preparare a ultimului.

4. Materialele din care sînt confecţionate reactoarele nu prezintă importanţă decît în cazul catalizatorului de fosfaţi unde nu se poate folosi oţelul inoxidabil V2A.

Bibliografie

1. *Minţer I.* Rev. Chim. 10, 1955 p. 498—502.
2. *Esayan M.* şi *Ciolan, I.* Rev. Chim. 1 1956, p. 31—4.
3. *Brenman A.* Rev. Chim. 4, 1957, p. 286—9.
4. *Costescu Dan C.* şi *Szekely Gustav* Studii şi Cercetări de Chimie, 3—4, (1956), p. 299—313.
5. *Smirnov N. I.* Sinteticeskie Kauciuki, Goshimizdat, Leningrad 1954.
6. *Gorin Iu. A.* Himiceskaia Promîşlennosti, 2, 1957, p. 1—6
7. *Brooks Benjanin* s. a., The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons. vol. II, Chap. 30, Reinhold Publishing Corp. N. Y. 1954.
8. *Emett P. H.*, Catalysis, vol. III, Chap. 10 Reinhold Publishing Corp. New York 1955.
9. *Pitzer E. W.*, *Owen J. R.* and *Clark Alfred* Ind. Eng. Chem. 46, rr. 7, 1954, p. 241.
10. *Hillis O.*, *Folkins* and *Elmer Miller*, Ind. Eng. Chem. 49, nr. 2 1957 p. 1541.
11. U.S. 2. 706. 741, apr. 19, 1955, ; C.A. 49, 9840 (1955).
12. *Naghiev M. F.*, Himia, Tehnologhia i Rasciot Proţessov Sinteza Motornîn Topliv. Ed. Acad. St. URSS, Moscova 1956.
13. Science of Petroleum, vol. V. part. II Oxford University Pres, London — New York — Toronto, 1953.
14. *Hanson G. H.* and *Hays H.L.*, Chem. Eng. Prog. 44, nr. 6, 1948, p. 431.
15. *Sherwood P.W.*, Chimie et Ind. 73 nr. 2, 1955.
16. Himia i Him. Tehnologhi, nr. 6 1956.
17. *Britton E. C.*, *Dietzler A. J.* and *Noddings C.R.*, Ind. Eng. Chem. 43, nr. 12, 1951, p. 2871—4.
18. *Sherwood P. W.*, Chem. Age. dec. 1954, p. 1343—6.
19. *Noddings C.R.*, *Heath S.B.* and *Corey J.W.* Ind. Chem. 47, nr. 7 1955, p. 1373—6.
20. *Kearby K.*, Ind. Ing. Chem. 42, nr. 2, 1950, p. 294.
21. *Balandin A. A.* şi *Zelinski N. D.*, C. A. 37, 867, 1943.
22. A.P. 2184234, 26 IV. 1935; C. II. 266 1941.
23. A.P. 2217865, 15.X. 1940; C. II, 266 1941.
24. Brit. P. 650700, 28.II. 1951; C.A. 45 1951.
25. U.S. 2499675, 7.III. 1950; C.A. 44, 4167, 1950.
26. U.S. 2536085, ian. 1951; C.A. 45, 2607 1951.
27. F.P. 823580, 22.I.1938; C. 4236 1938.
28. U.S. 2367620, 16.I. 1945; C.A. 39, 3266 1945.
29. U.S. 2367622, 3.I. 1945; C.A. 39, 3299 1945.
30. U.S. 2436616, 24.II 1948; C.A. 42, 7312 1948.
31. U.S. 2456368, dec. 1948; C.A. 43, 2389 1949.

INSTALAŢIA EXPERIMENTALĂ PENTRU PREPARAREA BUTADIENEI DIN BUTAN

Autorii fac o scurtă descriere a schemei tehnologice a instalaţiei experimentale construită la Institutul pentru prelucrarea şi chimizarea petrolului „PETROCHIM" din Ploieşti.

Ing. T. Altenliu şi ing. I. Boeşan

Butadiena fiind monomerul principal pentru cauciucul sintetic, este normal ca obţinerea ei pe cale industrială să constituie o problemă de mare importanţă.

Pînă în prezent din numeroasele metode cunoscute de preparare a butadienei au căpătat aplicare industrială doar cîteva care au la bază materia primă ca: acetilena, alcoolul etilic, butanul şi butenele. Existenţa din abundenţă a uneia din materiile prime indicate mai sus, a determinat şi alegerea procedeului corespunzător. Astfel de exemplu, Germania, bogată în cărbune şi cu posibilităţi tehnice de a obţine acetilenă ieftină, în lipsă de altă materie primă, îşi dezvoltă producţia industrială de butadienă pornind de la acetilenă. Aceasta serveşte ca punct de plecare în diferite procedee industriale

1. Procedeul aldol în 4 trepte:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \rightarrow CH_3-CHO$$

$$2CH_3-CHO \rightarrow CH_3-CHOH-CH_2-CHO$$

$$CH_3-CHOH-CH_2-CHOH + H_2 \rightarrow CH_3-CHOH-CH_2-CH_2OH$$

$$CH_3-CHOH-CH_2-CH_2OH \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + 2\,H_2O$$

2. Procedeul Reppe care constă în obţinerea butadienei din acetilenă şi aldehidă formică în trei trepte:

$$HCHO + CH{\equiv}CH + HCHO \rightarrow CH_2OH - C{\equiv}C - CH_2OH$$

$$CH_2OH\ C{\equiv}C{-}CH_2OH + 2\ H_2 \rightarrow$$

$$CH_2OH - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

$$CH_2OH - CH_2 - CH_2 - CH_2OH \rightarrow$$

$$2\ H_2O + CH_2 = CH - CH = CH_2$$

3. O altă cale de obţinere a butadienei pornind de la acetilenă este metoda hidrogenării selective a vinilacetilenei care se obţine prin dimerizarea acetilenei în prezenţă de clorură cuproasă:

$$2\ CH{\equiv}CH \rightarrow CH_2 = CH - C{\equiv}CH$$

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + H_2 \rightarrow CH_2 = CH - CH{=}CH_2$$

În Uniunea Sovietică producţia industrială de butadienă bazată pe alcool etilic a căpătat o dezvoltare largă, datorită elaborării unui proces tehnologic simplu şi avantajos. În procedeul Lebedev, transformarea alcoolului etilic la butadienă are loc într-o singură treaptă cu randament mare (72%), fapt care a contribuit la răspîndirea procedeului:

$$2\,CH_3{-}CH_2OH \rightarrow CH_2{=}CH - CH{=}CH_2 + 2\ H_2O + H_2.$$

În prezent, în urma dezvoltării rapide a industriei chimice de sinteză şi potrivit directivelor Congresului al XX-lea, producţia de butadienă pentru cauciucul sintetic va trece treptat pe bază de butan şi butene, care constituie o materie primă mult mai ieftină. Pornind de la *n*-butan procesul poate fi realizat în două trepte conform reacţiilor:

1. $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2 + H_2$

2. $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2$

sau într-o singură treaptă conform reacţiei:

$$CH_3{-}CH_2CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2$$

În cazul cînd materia primă o constituie butenele trecerea la butadienă are loc într-o singură treaptă. Acest procedeu pornind de la butene, este superior celorlalte procedee industriale din toate punctele de vedere.

În America, deşi producţia de butadienă s-a dezvoltat pe bază de alcool etilic după procedeul Ostromîslenski în 2 trepte:

1. $CH_3{-}CH_2OH \rightarrow CH_3{-}CHO + H_2$

2. $CH_3{-}CHO + CH_3{-}CH_2OH \rightarrow$

$\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O.$

În prezent întreaga producţie de butadienă a trecut pe bază de butene ca fiind cea mai ieftină materie primă şi cel mai rentabil porcedeu.

Dacă analizăm amănunţit posibilităţile ţării noastre din punct de vedere al materiei prime şi al avantajului economic, constatăm că faţă de procedeele Lebedev sau Ostromîslenski, bazate pe alcool etilic, este mai indicat şi mai accesibil pentru industria R.P.R. procedeul care porneşte de la butan şi butene. În cazul necesităţii valorificării etenei pentru butadienă, este net superior şi indicat procedeul etenă-butenă-butadienă, faţă de procedeul etenă- alcool etilic-butadienă.

Avînd în vedere avantajul economic şi baza de materie primă, încă din anul 1953 la ICECHIM s-a început studierea acestui procedeu în vederea construirii unei instalaţii experimentale, care să poată da răspuns problemelor ce se pun în vederea construirii unei uzine industriale. În urma eforturilor comune — ICECHIM şi IPROCHIM — proiectare şi asistenţă tehnică — PETROCHIM proiectare construcţie şi montaj, s-a realizat la Petrochim Ploieşti instalaţia experimentală de prepararea butadienei din butan. Pe această instalaţie, urmează să se studieze întreg procesul de preparare a butadienei din butan în variantele: procedeul în două faze şi procedeul într-o singură fază.

Instalaţia experimentală

Instalaţia este proiectată şi realizată pentru procedeul în două faze şi se compune din şapte secţii:

FAZA I. *Secţia I-a.* Concentrarea materiei prime în *n*-butan pînă la 95%.

Secţia II. Dehidrogenarea catalitică a *n*-butanului la butene.

Secţia III. Separarea fracţiei C_4 brute din gazele de reacţie.

Secţia IV. Separarea indivizilor din fracţia C_4 brută.

FAZA II. *Secţia V.* Dehidrogenarea catalitică a butenelor la butadienă.

Secţia VI. Separarea fracţiei C_4 brute din gazele de reacţie.

Secţia VII. Separarea indivizilor din fracţia C_4 brută şi rectificarea butadienei.

Întrucît secţia III din punct de vedere al construcţiei aparatelor şi al scopului este asemănătoare cu secţia VI s-a hotărît ca aparatele şi coloanele secţiei III să fie folosite şi în secţia VI făcîndu-se numai legăturile necesare cerute de fluxul tehnologic. —Aceeaşi situaţie este şi în cazul secţiilor IV şi VII unde aparatele şi scopul lor este de asemenea acelaşi cu singura deosebire că în afară de legăturile specifice secţiei VII aceasta din urmă mai are în plus faţă de secţia IV coloana 43 pentru rectificarea butadienei şi aparatele necesare acestei operaţiuni (vezi schema).

Avînd în vedere transformările arătate mai sus, în schema tehnologică, instalaţia funcţionează în două perioade corespunzătoare fazelor tehnologice.

În prima perioadă instalaţia funcţionează pe faza I-a a procesului — *n*-butan-butene, cu secţiile I, II, III şi IV făcînd stocaj de butene în rezervorul 31.

Fluxul tehnologic în faza I-a, este indicat pe schema tehnologică cu linii pline. După ce rezervorul 31 s-a umplut cu butene se opreşte faza I-a şi începe perioada a II-a prin pornirea fazei a II-a a procesului. Faza II-a butene-butadienă funcţionează cu secţiile V, VI şi VII. Fluxul tehnologic în faza II-a este indicat pe schema tehnologică cu linii întrerupte.

Descrierea schemei tehnologice

Materia primă, care este o fracţie de aragaz ce conţine ~70% *n* butan, 20% *i*-butan şi ~10% propan din rezervorul *1* cu ajutorul pompei *2* este pompată prin preîncălzitorul *3* şi introdusă în coloana *4* pentru alimentarea acesteia. În această coloană la presiunea de *6,4* at şi temperatura de 62°C. are loc concentrarea *n*-butanului pînă la 95%. *n*-butanul concentrat se scurge din blazul coloanei *4* în rezervorul *7*, iar prin partea superioară a coloanei se îndepărtează propanul şi *i*-butanul. *n*-butanul sub formă de vapori din rezervorul *7* se preîncălzeşte în preîncălzitorul *8* şi apoi intră în reactorul *9*. În reactor, are loc în prezenţa catalizatorului (oxid de aluminiu şi crom) şi la temperatura de 560...580°C, reacţia de dehidrogenare a *n*-butanului la butene.

Gazele de reacţie sînt răcite prin stropire directă cu apă în turnul de răcire *10*, şi apoi introduse în gazometrul *13*. Din acest gazometru gazele de reacţie sînt trase de compresorul *14*, comprimate pînă la 16 at, răcite la 30°C şi introduse în coloana de absorbţie *15*. Tot în această coloană cu ajutorul pompei *25* din vasul *24* se introduce în partea superioară a acesteia petrol rece. Acesta circulînd în coloană în contracurent cu gazele de reacţie în condiţiile de lucru stabilite, absoarbe întreagă fracţia C_4 şi parte din C_3, iar ceilalţi produşi ca: H_2, C_1 şi C_2 şi parte din C_3, scapă neabsorbiţi prin partea superioară a coloanei şi sînt îndreptaţi la flacără. Petrolul bogat prin diferenţă de presiune trece în coloana *16*, unde are loc depropanizarea.

Din petrolul bogat, propanul este desorbit şi îndepărtat prin partea superioară a coloanei, iar petrolul bogat în C_4 trece din blazul coloanei *16* în coloana *20* după ce în prealabil a fost încălzit în preîncălzitorul *19*.

În această coloană la presiunea de 5 at are loc desorbţia totală din petrol a fracţiei C_4. Aceasta se condensează în condensatorul *21* şi se scurge în rezervorul *22*. Din blazul coloanei *20* petrolul sărac se răceşte în răcitorul *23* şi apoi se scurge în vasul *24* de unde este luat din nou şi introdus pentru absorbţie în coloana *15*. Condensatul ce se obţine după comprimarea gazelor de reacţie se prelucrează separat. El se

scurge într-un rezervor de unde se introduce apoi în coloana *16* prin îndepărtarea propanului.

Din blazul acestei coloane se scurge în rezervorul *22*.

Fracţia C_4 brută din rezervorul *22* constă din *n*-butan nereacţionat 1-butenă 2-butenă şi C_5. Această fracţie trece prin

în condiţiile de lucru nu se absoarbe în petrol H_2, C_1, C_2 şi parte din C_3, care ies din coloană prin partea superioară şi sînt trimise la flacără. Petrolul bogat în fracţia C_4 brută, iese din blazul col. *15* şi intră în coloana de depropanizare *16* unde are loc înlăturarea completă a fracţiei C_3. Din blazu

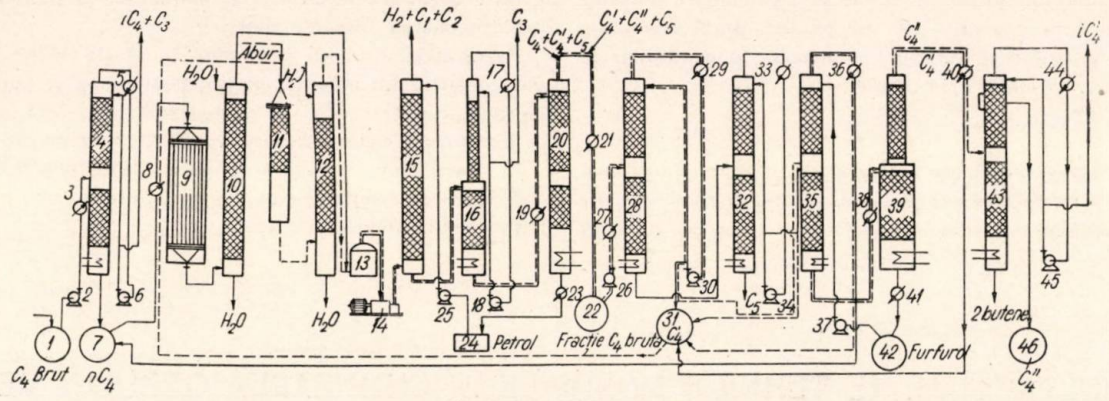


Fig. 1 Schema tehnologică a instalaţiei pentru prepararea butadienei din butan

1—Rezervor pentru materia primă; *2* — pompă de alimentare; *3* — preîncălzitor; *4* — coloană de rectificare; *5* — condensator; *6* — pompă de reflux; *7* — rezervor pentru *n*-C_4 concentrat; *8* — preîncălzitor; *9* — reactor tubular; *10* — turn de răcire; *11* — reactor adiabatic; *12* — turn de răcire; *13* — gazometru; *14* — compresor de gaze; *15* — coloană de desorbţie; *16* — coloană de depropanizare; *17* — condensator; *18* — pompă de reflux; *19* — preîncălzitor; *20* — coloană de desorbţie; *21* — condensator; *22* — rezervor pentru fracţie C_4 brută; *23* — răcitor; *24* — rezervor pentru petrol; *25* — pompă pentru petrol *26* — pompă de alimenatre; *27* — preîncălzitor; *28* — coloana de 1-butenă; *29* — condensator. *30* — pompă de reflux; *31* — rezervor pentru butene; *32* — coloană pentru fracţii grele C_5; *33* — condensator; *34* — pompă de reflux; *35* — coloană de distilare extractivă; *36* — condensator; *37* — pompă pentru furfurol; *38* — preîncălzitor; *39* — coloană de desorbţie; *40* — condensator; *41* — răcitor; *42* — rezervor pentru furfurol; *43* — coloană de rectificare pentru butadienă; *44* — condensator; *45* — pompă de reflux; *46* — rezervor pentru butadienă concentrată.

încălzitorul *27* şi intră în coloana de 1-butenă *28*. În această coloană printr-o operaţie de rectificare 1-butena este îndepărtată prin partea superioară a coloanei, se condensează în condensatorul *29* şi se depozitează în rez. *31*. Din blazul coloanei *28* *n*-butanul, 2-butena şi C_5 sînt introduse în coloana *32*, unde se îndepărtează C_5. Prin capul coloanei *32* *n*-butanul şi 2-butena iese, se condensează în condensatorul *33* şi cu ajutorul pompei *34*, sînt introduse în coloana de distilare extractivă cu furfurol, *35*. În această coloană separarea *n*-butanului de 2-butenă se face cu ajutorul furfurolului deoarece punctele lor de fierbere sînt mult prea apropiate pentru ca separarea să poată fi făcută prin rectificare. Din rezervorul *42* cu pompa *37* furfurolul este introdus în partea superioară a coloanei *35*. Aceasta reţine 2-butena şi împreună din blazul coloanei, se preîncălzeşte în preîncălzitorul *48* şi intră la desorbţie în coloana *39*. Prin partea superioară a coloanei *35* se îndepărtează *n*-butanul care se condensează în răcitorul *36* şi apoi se depozitează în rezervorul *7*. În coloana de desorbţie *39*, are loc desorbţia 2-butenei din furfurol. 2-butena iese prin capul coloanei, se condensează în condensatorul *40* şi se depozitează în rezervorul *31*, unde se amestecă cu 1-butenă. Furfurolul din blazul coloanei *39* se scurge în rez. *42* după ce în prealabil a fost răcit în rez. *41*.

Acesta este circuitul şi operaţiunile în prima fază a dehidrogenării *n*-butan — butene, care are loc în prima etapă a funcţionării instalaţiei.

Descrierea schemei tehnologice pentru faza a II-a a dehidrogenării : butene — butadiena se urmăreşte pe schema tehnologică cu linii întrerupte.

1-butena şi 2-butena din rezervorul *31* merg la faza II-a a dehidrogenării care are loc în reactorul adiabatic *11*.— În diluţie cu vapori de apă şi în prezenţa catalizatorului de dehidrogenare la temperatura de 600°C butenele se dehidrogenează la butadienă. Gazele de reacţie din reactorul *11*, sînt răcite în turnul de răcire *12* prin stropire directă cu apă, apoi prinse în gazometrul *13*. Din gazometrul *13*, gazele de reacţie sînt trase de compresorul *14*, comprimate pînă la 16 at şi introduse în coloana de absorbţie în petrol *15*. Circulînd în contracurent cu petrolul care intră în coloană prin partea superioară, fiind pompat de pompa *25*, fracţia C_4 şi parte din C_3 din gazele de reacţie sînt absorbiet în petrol. col. *16*, petrolul bogat în fracţia C_4 trece în col. *20*, după ce în prealabil a fost încălzit în preîncălzitorul *19*. În această coloană are loc desorbţia completă a fracţiei C_4 din petrol. Fracţia C_4 desorbită care constă din : 1-butenă, 2-butenă, butadienă şi produşi superiori se condensează în condensatorul *21* şi se scurge în rezervorul *22*.

Pentru separarea indivizilor din fracţia C_4 brută, aceasta se introduce în coloana *28* după ce în prealabil a fost încălzită în preîncălzitorul *27* pînă la temperatura de alimentare a coloanei. În această coloană, printr-o operaţiune de rectificare, are loc separarea butadienei şi 1-butenei de 2-butenă. Prin capul coloanei *28* se îndepărtează butadiena şi 2-butena, care se condensează în condensatorul *29* şi apoi pentru separare, sînt pompate mai departe în coloana de distilare extractivă cu furfurol *35*. Din blazul col *28*, 2-butena împreună cu fracţiile grele trece în col. *32* unde are loc separarea a 2-butenei de fracţiile grele.

2-butena din vîrful col *32*, se condensează în condensatorul *33* şi se scurge în rezervorul *31*. Fracţiile grele din blazul col. *32* sînt aruncate la flacără. Amestecul de butadienă şi 1-butenă este separat în coloana de distilare extractivă cu furfurol *35*. Butadiena este reţinută de furfurol şi din blazul coloanei trece în coloana *39*, în care are loc desorbţia butadienei din furfurol.

1-butena iese prin partea superioară a coloanei *35*, se condensează în condensatorul *36* şi se scurge în rezervorul *31*. Butadiena desorbită din furfurol în coloana *39*, se condensează în condensatorul *40* şi este îndreptată pentru concentrare în coloana finală de rectificare *43*. În această coloană are loc concentrarea butadienei pînă la 98 %. Butadiena concentrată se extrage din partea superioară a coloanei şi se depozitează în rezervorul *46*. Prin vîrful coloanei se îndepărtează la flacără izobutenă, care se obţine din izobutenul prezent în materia primă.

Din blazul coloanei *43*, se îndepărtează la flacără fracţiile grele, care constau din 2-butene, şi dimeri. Furfurolul din coloana de desorbţie *39*, se răceşte în răcitorul *31* şi se scurge în rezervorul *42*, de unde, din nou — cu pompa *37* — este pompat în coloana de distilare extractivă *35*.

Din punct de vedere constructiv, instalaţia a fost construită în ţară în întregime. Materialele întrebuinţate în

general sînt : oţel- OL. 48 şi OL. 50 în afară de reactoare, care sînt executate din oţel inoxidabil termorezistent. Instalaţia este prevăzută cu aparate de măsură şi control ca : regulatoare pneumatice de nivel şi presiune, înregistratoare de temperatură, debitmetre şi manometre.

Date mai amănunţite asupra schemei tehnologice şi asupra procesului — în general —, se vor publica după efectuarea studiului şi stabilirea tuturor parametrilor şi condiţiilor de funcţionare normală a instalaţiei.

*

Asupra importanţei acestei instalaţii experimentale, considerăm că nu este nevoie să insistăm. Pe această instalaţie se va experimenta procesul tehnologic de prepararea butadienei din butan în două faze şi într-o singură fază. Prin construcţia unei secţii de dehidrogenare a *n*-butanului la butene în strat fluidizat, care va înlocui secţia II din instalaţie, se va studia şi acest proces de dehidrogenare în pat fluidizat.

Tot pe această instalaţie se prevede utilizarea fracţiei i-C_4 pentru obţinerea izobutenei şi prepararea izoprenului prin dehidrogenarea izopentanului.

Rezultatele studierii procesului în staţia experimentală vor constitui un material preţios pentru uzina industrială de cauciuc sintetic, care se va construi. La această instalaţie se vor forma cadre necesare uzinei de cauciuc.

În scurt timp, instalaţia va putea livra, pentru scopuri de cercetare : *n*-butan de 98—99 %, 1-butenă, 2-butenă, izobutan şi butadienă.

STADIUL ACTUAL AL TEHNICII MONDIALE ÎN CHIMIZAREA GAZULUI METAN

Ing. V. Mitrofanovici

Combustibil ideal în industrie, datorită puterii sale calorifice ridicate şi totodată materie primă valoroasă pentru industria chimică, gazul metan ocupă un loc deosebit în ansamblul economiei multor state. Rolul său economic este încă mai important decît apare la prima vedere, datorită pe de-o parte randamentelor ridicate în utilizare, iar pe de altă parte ca urmare a situaţiei geografice, gazul metan poate favoriza dezvoltarea unor regiuni rămase în urmă datorită depărtării lor de sursele de energie, prin crearea unor noi ramuri industriale.

Gazul metan se găseşte răspîndit aproape pe suprafaţa întregului pămînt, cele mai mari zăcăminte aflîndu-se în S.U.A., U.R.S.S., Canada, Mexic, Venezuela, Romînia, Italia, Austria, Olanda. În tabela 1 sînt redate principalele zăcăminte de gaz metan din lume [1, 2, 3, 9].

Tabela 1

Ţara	Rezerve în miliarde m³ la 1.I. 1957
S. U. A	6 560
U. R. S. S.	1 000
CANADA	2 400
ITALIA	300
ROMÎNIA	350

În afară de aceste zăcăminte, în ultimii ani s-au mai descoperit surse importante de gaze naturale în Kuwait [4] şi chiar în Camerun [5], cu capacitate de 14,5 mrd m³/an respectiv de 350 mil m³/an. Gazul natural din Kuwait nu este încă folosit, el este ars sau dat în atmosferă, cu excepţia unei părţi folosite în zăcămintele petrolifere şi a unei mari părţi folosite drept combustibil pentru distilarea apei de mare. Chiar dacă aceste consumuri s-ar ridica la 50 %, rămîne încă o cantitate importantă de gaz de circa 7 mrd m³ pe an, nefolosită.

Gazul de Camerun va fi folosit pe loc la obţinerea negrului de fum.

Gazele naturale se găsesc în scoarţa globului terestru în încreţiturile rocilor sedimentare şi pot apare fie sub forma unor zăcăminte proprii — „gazul uscat" —, fie alături de ţiţei — „gazul umed".

Componenta principală a „gazului uscat" este metanul în proporţie de 80—99 %, apoi azot 3 %, CO_2 1 %, vapori de apă, heliu (uneori pînă la 8 %) şi compuşi ca sulf (gazele din regiunea le Lacq — Franţa). „Gazele umede" sînt mai sărace în metan circa 60 %—70 %, conţin în schimb parafine superioare : etan 15 %, propan 10 %, butan 5 % şi hidrogen sulfurat 5 % [1].

Puterea calorifică superioară a unui m³ de gaz metan poate atinge 10 000 kcal, de obicei ea este cuprinsă între 8 500—9 500 kcal.

Deşi emanaţiunile de gaze naturale se cunosc din cele mai vechi timpuri, totuşi utilizarea lor industrială începe abea la sfîrşitul secolului al XIX-lea, odată cu dezvoltarea industriei petrolifere. Cu toate că nici astăzi încă, gazele obţinute la extracţia ţiţeiului nu sînt folosite raţional în totalitatea lor, consumul de gaz metan a înregistrat creşteri spectaculoase. În tabela 2 reproducem cifrele de producţie din principalele ţări ce posedă gaz metan [1, 6, 7, 8, 9].

Tabela 2

Ţara	Producţia în miliarde m³ pe an			
	1950	1954	1955	1956
S.U.A	177,8	247,6	266,4	291,1
U.R.S.S	—	—	10,4	13,6
CANADA	1,88	3,5	4,3	4,87
R. P. R	1,950	3,5	3,97	4,37
ITALIA	0,51	3	3,62	4,14
MEXIC	1,75	2,66	3,40	—
VENEZUELA	1,11	2,34	2,74	—

În 1955 producţia mondială de gaze naturale a fost evaluată la aproape 300 miliarde m³.

Producţii mai mici se înregistrează şi în alte ţări. Pentru anul 1955, se indică următoarele cifre [6] :

Austria		766 mil m³
Polonia		530 mil m³
Franţa	[9]	280 mil m³
Germania		240 mil m³

În Franţa rezervele de la le Lacq se apreciază la cel puţin 15 miliarde m³, iar pentru anul 1962 se prevede o producţie de 4 miliarde m³ pe an. S-a calculat că 1 miliard m³ gaz, elimină importul a 1,5 milioane tone cărbune, ceea ce corespunde unei valori de 3,3 mil dolari.

Gazul metan extras este folosit pe loc sau este transportat pe distanţe apreciabile pînă la locul de folosire. Dintre conductele importante de gaze menţionăm artera Stavropol-Moscova de 1 500 km cu un debit de 3 mil m³/zi, [10] conducta Cebelinsk-Harkov cu un debit de 5 mil m³/zi, conducta transamericană din Texas pînă la coasta Pacificului de 3 000 km lungime şi cu un debit de 9 mil m³/zi [11], magistrala Canadiană de circa 2 000 km lungime.

În ceea ce priveşte transportul pe conducte se pot distinge două tipuri de reţele. Un tip folosit curent în U.R.S.S. şi S.U.A., transportă un volum important de gaze de la centrul de producţie la locul de consum, pe o distanţă de aproximativ 1 000 km, cu un debit mediu de 10 mil m³/zi. În acest caz se folosesc conducte cu diametre mari 60—80 cm, iar la fiecare 150—200 km se prevede cîte o staţiune de comprimare.

În ţările din Europa se foloseşte şi un alt tip de conducte, de diametre şi lungimi mai reduse, care nu necesită staţii de comprimare. Asemenea conducte sînt în exploatare în R.P.R., Italia, Polonia şi s-a stabilit că distanţele economice de transport sînt cuprinse între 240 km şi 470 km.

Costul unui m³ de gaz este cu atît mai redus cu cît distanţa de transport este mai apropiată de sursă şi cu cît conducta de transport este folosită în jurul a 90% din capacitatea sa maximă. Acesta este în general cazul industriei chimice. Preţul iniţial poate însă să se dubleze, de exemplu în cazul folosirii metanului la încălzitul domestic sau în centrale termice.

Pe lîngă transportul în stare gazoasă, metanul se poate vehicula şi în stare lichidă comprimat la 50—100 at în cisterne sau în vapoare. În U.R.S.S. acest lucru este practicat curent, costul unei tone de metan lichid fiind de 350—360 ruble [12]. (Raportul de volum atinge la comprimare 1/600). O unitate importantă de lichefiere se găseşte şi în Italia — regiunea Corte Maggiore — care prelucrează zilnic 3 milioane m³.

Depozitarea gazului metan se realizează în prezent în gazometre, vase de presiune sau în depozite subterane — zăcăminte de ţiţei epuizate. Ca exemplu putem cita rezervoarele din jurul oraşului Moscova care au o capacitate de 2 mil m³ [12], depozitele subterane din S.U.A. care au o capacitate de 16—18% din producţia totală de gaz [6] (respectiv circa 200 milioane m³/zi) şi cele din Polonia.

Pentru anii următori se prevede în toate ţările posesoare de gaze naturale o dezvoltare rapidă a conductelor de transport, astfel în U.R.S.S. în decursul celui de al şaselea plan cincinal se vor construi peste 12 000 km conducte [10], în Statele Unite se prevăd noi conducte din Mexic şi Canada, Italia îşi va mări de asemenea reţeaua de distribuţie ca şi Romînia, Franţa, Polonia.

Dezvoltarea sistemului de distribuţie se datoreşte în primul rînd creşterii volumului de extracţie şi utilizărilor gazului natural, un produs ieftin care prezintă numeroase avantaje economice. Se apreciază că în Uniunea Sovietică costul extracţiei de gaz este de zece ori mai mic în comparaţie cu cărbunele (în echivalent de combustibil standard) şi de trei ori mai mic decît costul extracţiei petrolului [10].

Pe plan geografic, industria gazelor naturale are încă un aspect regional predominant. Se poate observa încă de pe acum că acest aspect va suferi o transformare radicală în multe ţări ca U.R.S.S., S.U.A., Franţa, Romînia, Italia, unde depărtarea centrelor de consum faţă de zăcăminte, va elimina caracterul regional. Putem prevedea că într-un timp relativ scurt, consumul de gaze naturale va depăşi nu numai limitele regionale ci şi pe acelea naţionale, pentru a-şi face apariţia pe piaţa internaţională.

Gazul metan reprezintă astăzi un produs cu multiple utilizări. Există desigur, o legătură strînsă între locul pe care îl ocupă gazul metan în ansamblul general economic şi structura consumului, care se referă la următoarele întrebuinţări.

1. **Utilizări termice**, care reprezintă majoritatea consumului de gaz în diferitele ţări. Se pot distinge în acest sens:

a) *Utilizări industriale*

Metanul este folosit atît pentru obţinerea aburului, cît şi pentru tratamente termice. El este întrebuinţat adesea la cuptoarele industriale, unde se remarcă, uşurinţa de manipulare şi puritatea sa. Metanul poate concura cu succes ceilalţi combustibili, în deosebi produsele lichide şi cărbunii, eliminînd problemele de depozitare şi permiţînd o durată mai mare de funcţionare a utilajelor.

În metalurgie, metanul este folosit în metalurgia neferoasă şi la unele instalaţii de tratament termic ale metalelor feroase. Sînt în curs cercetări pentru aplicaţii în siderurgie, la obţinerea buretului de fier de concentraţii ridicate.

b) *Utilizări domestice*

Avantajele metanului chiar la un preţ ceva mai ridicat, sînt incontestabile în utilizările domestice, deşi consumul este supus unor variaţii sezoniere apreciabile.

2. **Utilizări chimice propriu zise**

După cum s-a mai amintit, industria chimică poate folosi gazul metan atît ca agent termic, dar mai ales ca materie primă pentru un mare număr de produse chimice — amoniacul şi îngrăşămintele azotoase, negrul de fum, acetilena şi derivaţii săi (cauciuc sintetic, mase plastice, fibre sintetice, solvenţi), sulful etc.

Consumul chimic are un volum ridicat şi prezintă o regularitate remarcabilă în decursul anului.

3. **Obţinerea electricităţii**

Metanul ca şi păcura se foloseşte pe scară largă în centralele electrice, mai ales că oferă avantajul unui preţ de cost mai scăzut.

Din elementele expuse reiese o caracteristică deosebit de favorabilă la industrializarea gazului metan, preţul său de cost scăzut — şi mai ales o evoluţie aproape constantă a preţului său în ultimii 15 ani, comparativ cu alţi combustibili şi cu bunurile de larg consum, după cum reiese din tabela 3 [1].

Tabela 3

	1940	1945	1950	1953
Gaz metan	100%	95	105	106
Motorină	100	124	180	190
Cărbune brun	100	123	200	212
Bunuri de consum	100	130	170	190

Pentru a avea o imagine cît mai clară a consumului, redăm în tabela 4 repartiţia procentuală a consumului de gaz metan pe sectoare în mai multe ţări, [6,14].

Tabela 4

Sectorul	Italia 1955	Polonia 1953	Romînia 1954	S.U.A. 1954
— Industrie (excl. ind. chimică)	48,6	66,3	44,2	40,0
— Industria chimică . . .	23,1	14,0	14,0	2,9
— Energie electrică	13,9	0,3	20,1	18,2
— Utilizări domestice şi administrative	8,8	19,2	20,7	38,9
— Diverse	5,6	0,2	0,7	—
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

În ceea ce privește consumul pentru industria chimică el reprezintă atît metanul folosit ca materie primă, cît și acela utilizat drept combustibil (cu excepția datelor pentru Polonia și S.U.A.). În Italia de exemplu, numai 6,6% — 7% din producția de gaz metan este folosită în sinteza chimică.

Deși industria chimică consumă aparent un procent mai redus de gaz metan în comparație cu celelalte sectoare, totuși față de volumul producției totale, substanțele chimice obținute reprezintă tonaje apreciabile. Se estimează că prin chimizarea metanului se obțin între 10 — 15% din totalul produselor organice fabricate în țările bogate în gaze naturale. Dacă ne referim la S.U.A. și Canada unde producția petrochimică cifrată în 1955 la 10 mil tone [15] reprezintă aproximativ 80% din totalul produselor organice ne putem da seama de volumul produselor fabricate din gaz metan, care reprezintă a cincea parte adică aproximativ 2 milioane tone. În aceste cifre nu este inclus amoniacul folosit la îngrășămintele cu azot, care reprezintă încă milioane de tone.

Este bine cunoscut faptul că industria chimică se găsește în momentul de față într-o mare migrare, în ceea ce privește alegerea materiei prime de bază pentru chimia organică de sinteză. Dacă la sfîrșitul secolului 19 și începutul secolului 20, chimia organică folosea drept materii prime gudronul de cărbune și apoi carbidul, astăzi principala sursă de materie primă o reprezintă petrolul și gazul metan. Utilizarea acestor două mari surse, permite înlocuirea treptată a gudronului de cărbune, a produselor agricole și a grăsimilor naturale, ca materii prime pentru industria chimică organică și parțial anorganică.

Este desigur util să amintim aici cîteva din posibilitățile gazului metan de a înlocui alte materii prime la obținerea diferitelor substanțe chimice (tabela 5) [16].

Tabela 5

Substanța chimică obținută	Materia primă actuală	Alte surse de materii prime
Amoniac	Gaz metan	Cărbune (1910—1920).
Metanol	Gaz metan	Cărbune (1920—1940), distilarea uscată a lemnului.
Acetilenă	Gaz metan	Carbură de calciu, metan din cărbune (1935—1945).
Acetaldehidă	Acetilenă	Etanol sintetic, etanol din fermentație, acetilenă din carbid.
Acetonă	Gaz metan	Propilenă, distilarea uscată a lemnului, piroliza acidului acetic (1920—1930).

În general, se remarcă o tendință existentă în industria chimică organică, aceea de trecere de la materia primă printr-o singură fază la produsul finit.

Întrebuințarea gazului metan ca materie primă în industria chimică, este legată de o serie de transformări prealabile. În general, pentru unele produse se pornește direct de la metan, iar pentru altele metanul este transformat în acetilenă, care se folosește ulterior în diverse sinteze chimice.

În cele ce urmează vom trece în revistă realizările mai noi și tendințele de viitor din industria chimică a gazului metan.

Procesele care folosesc gazul metan ca atare sînt următoarele: obținerea negrului de fum, amoniacului, alcoolului metilic și formaldehidei, obținerea derivaților clorurați și nitrați, a gazului de sinteză, acidului cianhidric și a sulfurii de carbon.

Pe lîngă acestea, cantități apreciabile de gaz metan se folosesc la fabricarea acetilenei și a derivaților acesteia clorura și acetatul de vinil, nitrilul acrilic, vinilacetilena, acetaldehida, acidul acetic, derivații clorurați, pentru a nu menționa decît și cele mai importante.

Negrul de fum este bine cunoscut încă de acum 50 de ani și este întrebuințat în cea mai mare parte — peste 85% din cantitatea fabricată — în industria cauciucului. Negrul de fum se obține prin conversia gazului metan, dar procedee mai noi folosesc drept materie primă hidrocarburi superioare și chiar fracțiuni petrolifere lichide.

Cele trei metode clasice de a obține negru de fum sînt aplicate curent în U.R.S.S., R.P.R., S.U.A., Canada, în funcție de condițiile locale. Astfel, cu toate că procedeul de canale are un randament scăzut 5—6%, calculat față de conținutul în carbon al gazului metan, calitatea sa superioară îl impune pe piață. Negrul de furnal prezintă un randament mai ridicat față de materia primă 25—35% și este folosit în ultimul timp atît la prelucrarea cauciucului sintetic cît și a celui natural. Procedeul se pretează bine la folosirea unor fracțiuni petrolifere lichide, iar rezultatele înregistrate în țara noastră ne îndreptățesc să afirmăm că produsul obținut este comparabil și chiar superior ca proprietăți aceluia obținut numai din gaz metan, reușindu-se totodată dublarea capacității de producție a instalației. Paralel cu aceasta în R.P.R. se lucrează la o modificare a procedeelor de canale, în sensul folosirii unui amestec de hidrocarburi lichide și gaz metan drept materie primă în case de ardere de dimensiuni reduse prevăzute cu suprafețele de depunere răcite cu apă. Se va atinge astfel un randament de minimum șase ori mai mare decît cel realizat în prezent.

În anul 1954 negrul de fum obținut din hidrocarburi lichide reprezenta 40% din producția de furnal și 26% din producția mondială [17]. Ultimul procedeu, acela al descompunerii termice este în general mai puțin utilizat, proprietățile produsului obținut fiind mult mai slabe comparativ cu negrul de canale sau cel de furnal. (Diametrul particulelor 400 —500 mμ — în procedeul îmbunătățit prin diluarea metanului cu gaze de cracare atinge 120 mμ — față de 3 — 35 mμ la negrul de canale și 50—80 mμ la cel de furnale). Se cunosc însă unități de acest tip — Shell în S.U.A. — care asociază fabricarea negrului de fum prin disociere cu valorificarea hidrogenului obținut simultan, la sinteza amoniacului [18].

Producția mondială a negrului de fum este în continuă creștere, de la 100 000 t în 1935 la 600 000 t în 1951 și 1 000 000 t în 1955. Peste 70% din producția actuală are la bază gazul metan, restul fiind obținut din hidrocarburi lichide. Dezvoltarea producției negrului de fum fiind strîns legată de producția de cauciuc prezintă o perspectivă deosebit de favorabilă în anii următori, deoarece se așteaptă ca cele 2,9 milioane tone cauciuc (natural și sintetic) produse în 1955 să crească pînă la 4,7 milioane tone în 1965.

Fabricarea hidrogenului pornind de la metan reprezintă pentru toate țările o problemă de importanță majoră, dat fiind necesitățile mereu crescînde de hidrogen pentru următoarele scopuri [19]:

a) Sinteza amoniacului conexată de fabricarea acidului azotic, a îngrășămintelor cu azot și a explozivilor.

b) Industria de carburanți sintetici, de tipul Fischer-Tropsch unde pentru o tonă de benzină se consumă 7 400 m^3 de hidrogen.

c) Sinteza alcoolilor monovalenți în deosebi alcool metilic (1 tonă de metanol consumă 1 700 m^3 hidrogen).

d) Hidrogenarea uleiurilor pentru a obține grăsimi comestibile.

e) Desulfurarea produselor petrolifere.

Pînă în anul 1940 sursele principale de hidrogen erau: instalațiile de gazeificarea cărbunelui, instalațiile de fracționare Linde a gazelor de cocserie și electroliza apei. În prezent, sursa principală de hidrogen o constituie hidrocarburile și mai ales gazul metan. În S.U.A. cantitatea de amoniac sintetic obținut din gaz metan în 1940 reprezenta aproximativ 5% din producția totală, ridicîndu-se în anul 1956 la 80%, ceea ce însuma 2,3 milioane tone [19,20]. În acest domeniu țara noastră se poate mîndri ca fiind printre primele din lume care a folosit gazul metan la sinteza amoniacului încă din 1937. Nu vom intra în detalii privitor la utilizările amoniacului, totuși considerăm util a prezenta repartizarea producției mondiale de amoniac pe diferite produse:

60% azotat de amoniu
25% sulfat de amoniu
12% uree, acid azotic, diverse
1,5% clorură de amoniu
1,5% soluție de amoniac.

Avantajele tehnice şi economice pe care le prezintă folosirea gazului metan în locul cărbunelui la fabricarea amoniacului rezultă din datele prezentate în tabela 6 [19].

Tabela 6

COSTUL UNEI TONE DE NH_3 DIN CĂRBUNE ŞI METAN (DOLARI)

Metan	Cărbune	200 at		400 at		600 at	
		metan	cărbune	metan	cărbune	metan	cărbune
10 cts/28,3 m^3	75 cts/t.	37,85	47	32,4	34,25	36,85	29,80
20 cts/28,3 m^3	1,25 dol/t.	44,35	49,34	38,95	36,59	36,75	32,14
30 cts/28,3 m^3	2,00 dol/t.	50,85	52,24	44,45	40,09	43,25	35,64

Se observă că procedeul care porneşte de la gaz metan este mai economic la presiuni joase, chiar la un preţ mai ridicat al gazului.

Literatura de specialitate este foarte vastă în acest domeniu; noi ne vom limita numai la faptele mai recente. Procedeele de obţinere a hidrogenului pentru sinteza amoniacului se pot clasifica după cum urmează:

1. Reforming catalitic primar şi secundar la presiune joasă sau înaltă. (Reacţia cu vapori de apă la reformingul primar şi combustie cu hidrogen la cel secundar).

2. Eliminarea reformingului primar şi substituirea lui cu o combustie parţială cu aer la presiune joasă sau înaltă (oxidare parţială).

3. Craking termic — legat de producţia negrului de fum.

Conform unei analize a investiţiilor făcută în S.U.A. [21], se obţin pentru cele patru procedee considerate următoarele cifre: (exclusiv instalaţiile accesorii — depozitele de amoniac, utilajul de producerea energiei termice şi electrice, pompele de apă).

Tabela 7

INVESTITII PENTRU O INSTALAŢIE DE AMONIAC ANHIDRU CAP. 120 t/zi (DOLARI)

Reforming primar şi secundar		Oxidare parţială cu aer	
presiune joasă	presiune înaltă	presiune joasă	presiune înaltă
4 065 630	4 210 870	3 974 070	3 503 860
I	II	III	IV

Pentru variaţiile preţului de cost în funcţie de procedeul folosit, aceeaşi analiză indică următoarele valori (în dolari pe tona de amoniac anhidru):

I	II	III	IV
37,77	37,25	38,27	33,15

O sumară analiză a cifrelor prezentate, ne arată o situaţie economică deosebit de avantajoasă la procedeul de oxidare parţială cu aer la presiune înaltă.

Fabricarea amoniacului poate fi cuplată cu fabricarea ureei, produs care devine din zi în zi mai important, atît pentru industria de mase plastice, cît şi ca îngrăşămînt.

Un procedeu cît se poate de economic realizează oxidarea parţială a metanului pentru a obţine hidrogen, bioxid şi oxid de carbon. Hidrogenul este folosit la sinteza amoniacului, iar bioxidul de carbon după purificare se comprimă la 200 at şi se introduce în amoniacul lichid. Pentru 1 000 kg de uree se consumă în medie 585 kg amoniac şi 775 kg bioxid de carbon [2]. O parte din ureea produsă se utilizează apoi la obţinerea melaminei.

Producţia de circa 180 000 tone înregistrată în S.U.A. în 1956 [24] era realizată în proporţie de 70% din produse petrochimice şi reprezenta consumul pentru îngrăşăminte şi răşini. Creşterea necesarului de îngrăşăminte cu azot în deosebi, va aduce desigur în următorii 2—3 ani şi o dezvoltare corespunzătoare a producţiei de uree, mai ales în ţările care dispun de gaze naturale. Procentual, consumul de uree din Statele Unite se prezintă astfel [24]:

60% îngrăşăminte
21% nutreţ
19% mase plastice, industria petroliferă etc.

Acidul cianhidric un produs atît de important pentru răşinile şi fibrele acrilice, cauciucurile sintetice şi poliuretani, se fabrică în prezent dintr-un amestec de metan, aer şi vapori de apă (procedeul Andrussow), în contact cu o reţea de platină. Randamentul este de 74% raportat la amoniac, iar consumul de materii prime pentru 1 t HCN prezintă următoarele valori: 1 450 m^3 gaz metan şi 1 110 kg amoniac. Pentru a avea o idee completă asupra produsului, vom cita cîteva cifre ale producţiei de acid cianhidric din S.U.A. [22]:

1948 17 700 t.
1950 25 800 t.
1952 86 700 t.

În ultimii ani s-au realizat progrese considerabile în obţinerea alcoolului metilic prin conversia metanului cu vapori de apă şi oxigen. Gazul de sinteză obţinut se trece la presiuni şi temperaturi ridicate peste un contact de oxizi de crom obţinîndu-se alcoolul metilic (pentru 1 t metanol se consumă 2 900 m^3 gaz de sinteză). Peste 80% din cele 600 000 t metanol fabricate în 1955 în S.U.A. utilizau drept materie primă gazul metan [23].

Folosind o serie de procedee cunoscute cu catalizatori metalici, alcoolul metilic este oxidat la formaldehidă, principala materie primă la sinteza răşinilor fenolice şi de uree. În ţara noastră se foloseşte în prezent, un procedeu direct de obţinerea formaldehidei, prin oxidarea metanului cu aer în prezenţa acizilor de azot. Întrucît nu dispunem încă de date referitoare la fabricarea formaldehidei din metanol, nu ne putem pronunţa asupra economicităţii procedeului. Pentru anii următori formaldehida deşi nu înregistrează creşteri vertiginoase, va fi totuşi un produs căutat, fapt demonstrat şi de producţia din S.U.A. care a crescut de la 200 000 t în 1953 la 250 000 t în 1956 [24].

Clorurarea directă a metanului face parte dintr-un grup de lucrări de o mare importanţă tehnică şi ştiinţifică deoarece se obţin o serie de produse indispensabile industriei chimice şi altor industrii: solvenţi, lichide frigorifice, insecticide etc. Trebuie notat faptul că, reacţia clorului cu hidrocarburile parafinice decurge foarte încet la temperatura normală şi la întuneric. Din acest motiv procedeele industriale folosesc catalizatori sau lumină şi temperaturi ridicate. În reacţie se formează toţi cei patru derivaţi cloruraţi ai metanului, proporţia dintre ei depinzînd după cum se ştie de raportul metan: clor folosit ca amestec iniţial. Cantitatea relativă a celor patru clorometani nu variază în general cu temperatura, totuşi la 550°C se formează un exces apreciabil de acid clorhidric [25, 26].

Apare evident faptul că procesul de clorurare al metanului devine avantajos din punct de vedere economic, dacă acidul clorhidric obţinut ca produs secundar poate fi valorificat. Pe această linie s-a propus utilizarea acidului clorhidric rezultat, la fabricarea clorurii de vinil sau chiar pentru a clorura metanul, în prezenţa oxigenului. Au fost studiate

posibilităţile de a clorura metanul în prezenţa aerului, obţinîndu-se pe lîngă cei patru derivaţi corespunzători şi vapori de apă. Pentru a obţine în practică o conversie cît mai completă a acidului clorhidric în produse clorurate, metanul se foloseşte numai în proporţie de 10—40 % la fiecare trecere [27], realizîndu-se totodată şi un control satisfăcător al procesului. Utilizările clorometanilor (lichide refrigerente, anestezice, solvenţi, insecticide, lichide pentru stins incendii) au dus la o creştere corespunzătoare a producţiei în ultimii ani. Astfel cantitatea de tetraclorură de carbon produsă în Statele Unite a crescut de la 107 000 t în 1954 la 135 000 t în 1956.

Cu toate că nitrarea directă a parafinelor a fost realizată încă din anul 1934 abea în 1939 s-a reuşit nitrarea metanului în faza de vapori. Cu trei ani mai tîrziu s-a reuşit obţinerea nitrometanului printr-un procedeu continuu la 375... ...450°C. S-a observat o creştere a conversiei metanului în nitrometan la diluţii mari ale gazului folosit drept materie primă, astfel [28]:

% metan în gazul introdus la nitrare	% metan transformat în nitrometan
10 (restul azot)	6,5
30	5,0
50	3,7
75	3
100	2,25

Un procedeu original de nitrare este propus de acad. Topciev [29] care a reuşit să coboare temperatura minimă de reacţie pînă la 150°C combinînd metanul cu oxizi de azot (în raportul 4 :1) şi cu clor (raport 1 :3). Prin fracţionarea produselor de reacţie se obţine: nitrometan, trinitrometan şi nitroclormetan, alături de alte substanţe în cantităţi mai reduse. Nitrometanul este un lichid cu p. f. 101,2, prezentînd o toxicitate comparabilă cu aceea a solvenţilor folosiţi curent în industrie (conc. maximă în aer 100 p la milion).

Menţionăm că spre deosebire de celelalte nitroparafine nitrometanul poate exploda dacă este încălzit la temperaturi mai înalte.

Se prevede o dezvoltare vertiginoasă a producţiei de nitroparafine, (pentru S.U.A. de la 4 500 t în 1955 la 50 000 t în 1965) [30], datorită utilizărilor multiple care se dau astăzi acestor produse: solvenţi de calitate superioară, explozivi, componente ale combustibililor pentru rachete, agenţi de metilare, stabilizatori de căldură pentru cauciucul sintetic, agenţi antistatici pentru fibre sintetice.

În afară de folosirea metanului ca atare în procesele enumerate pînă acum şi în altele care nu au fost discutate (obţinerea gazului de sinteză pentru fabricarea combustibililor lichizi şi a alcoolilor superioari, tratarea metanului cu sulf în vederea obţinerii sulfurii de carbon), o importanţă deosebită pentru industria chimică o prezintă posibilitatea transformării gazului metan în acetilenă. Acetilena este considerată ca un produs cheie în chimia organică, datorită reactivităţii sale chimice ridicate şi a utilizării ei la fabricarea: clorurei şi acetatului de vinil, a cauciucurilor sintetice, tricloretilenei, nitrilului acrilic, esterilor acrilici, acetaldehidei, acidului acetic şi acetonei, ca să nu pomenim decît de produsele mai importante. Numai în Statele Unite s-au fabricat în în 1956 aproximativ 300 000 t acetilenă [31], fără a mai socoti U.R.S.S. şi Germania, marii producători de carbid din Europa.

În trecut cerinţele industriei chimice şi metalurgice privind acetilena, erau acoperite complet cu produsul obţinut din carbid.

Obţinerea acetilenei prin această metodă este departe de a fi o soluţie ideală, datorită consumului mare de energie necesar. Pentru fiecare kilogram de acetilenă se folosesc şi se manipulează circa 15 kg materii prime, luînd în considerare şi cantităţile de cărbune necesare energiei electrice. În afară de aceasta s-a stabilit (prof. K. Winnacker) că 50 % din costurile de fabricaţie ale acetilenei din carbid se datoresc salariilor personalului.

Urmărind înlăturarea acestor deficienţe şi reducerea costurilor de fabricaţie străduinţele chimiştilor s-au îndreptat în trei direcţii:

a) Ameliorarea construcţiei cuptorului de carbid pentru a reduce consumul de energie electrică.

b) Elaborarea unei metode de fabricaţie a carbidului fără a folosi energia electrică.

c) Elaborarea unor metode de a obţine acetilena din alte materii prime şi în speţă din gaze naturale.

În fiecare din aceste trei direcţii, tehnica chimică are realizări importante. Fără a ne opri la primele două, vom discuta mai pe larg posibilităţile de a lărgi baza de materii prime. În această direcţie s-au perfecţionat în ultimii ani diferite metode, cu ajutorul cărora se obţine acetilena prin descompunerea termică a hidrocarburilor uşoare. Din punct de vedere strict chimic poate surprinde faptul că dintr-un compus C_1 (cum este metanul) se poate ajunge la o substanţă C_2, în condiţii de temperatură aşa de ridicate, cărora le corespunde în general o rupere a moleculei organice şi nu o reconstituire a unei noi molecule cu un număr mai mare de atomi de carbon. Calculele termodinamice arată totuşi şi reacţiile endotermice de conversie ale metanului în acetilenă şi etilenă sînt „posibile" la temperatură înaltă, prima condiţie pentru a realiza reacţia fiind asigurarea unei suficiente cantităţi de căldură, pentru a se ajunge la temperatura de 1 200 ... ... 1 600°C şi a compensa astfel efectul reacţiei endotermice.

Trebuie precizat însă că, realizarea industrială a noilor metode de fabricaţie a acetilenei nu progresează atît de rapid cum s-ar fi putut spera, întrucît majoritatea metodelor nu au depăşit stadiul experimental. Pe de altă parte, necesitatea dezvoltării industriei bazate pe acetilenă pune problema alegerii unei metode de fabricaţie din cele şapte cunoscute pînă astăzi.

În afară de metoda clasică de a obţine carbidul respectiv acetilena, în U.R.S.S. şi R.F.G. [32,33] se dezvoltă metoda oxidotermică, unde reacţia între cocs şi var se execută într-un cuptor rotativ, căldura necesară reacţiei fiind întreţinută prin arderea unei părţi (60—70 %) din cocs. Întrucît din reacţie se obţine pe lîngă carbid şi oxid de carbon, este necesară valorificarea acestuia, pentru ca metoda să devină economică. O problemă separată o constituie obţinerea ieftină a oxigenului, consumat în cantitate de 8 kg la fiecare kg de acetilenă.

Dintre metodele care folosesc drept materie primă hidrocarburile, sînt cunoscute metodele cu arc electric (Hüls, Schoch), metodele regenerative (Ruhrchemie, Wulff) şi metodele de oxidare parţială (Sachse, oxidare parţială cu metanizare); pe scară industrială se aplică numai metoda cu arc electric şi de oxidare parţială. Necesitatea dezvoltării industriei de acetilenă pune o problemă destul de grea, aceea a alegerii metodei de fabricaţie, în funcţie de economicitatea procedeului folosit.

Aruncînd o privire chiar superficială asupra metodelor de producţie a acetilenei ne permitem să tragem concluzia că economicitatea fiecărei metode depinde de mai mulţi factori: compoziţia gazelor obţinute, consumul de materii prime, posibilitatea de valorificare a subproduselor, investiţiile necesare şi preţul de cost al unei tone de actilenă.

În ceea ce priveşte compoziţia gazelor rezultate din procesele de coacere a metanului ele se prezintă conform datelor din tabela 8 [34].

Nu vom intra în amănunte asupra avantajelor şi dezavantajelor tehnice ale fiecărui procedeu în parte, în schimb, socotim util a prezenta rezultatul unor analize tehnico-economice efectuate în U.R.S.S. [38], în Republica Cehoslovacă [36], recent în Republica Polonă [37] şi S.U.A. [35]. În tabela 9 se prezintă o comparaţie între preţul de cost al unei tone de acetilenă din gaz metan, comparativ cu metoda din carbid.

Concluzia generală care se desprinde din analiza de mai sus este aceea că pentru ţările care dispun de zăcăminte de gaze naturale, metodele de obţinere a acetilenei prin procedeul oxidativ şi cu arc sînt mai economice decît metoda clasică din carbid, mai ales la capacităţi mari de producţie. Întrucît, preţul de cost al acetilenei ca şi investiţiile necesare, sînt influenţate în bună parte şi de metodele de purificare a acetilenei, în ultimii ani s-au propus o serie de modificări. Astfel, drept solvent selectiv se foloseşte în prezent cu bune rezultate metanolul răcit [39], la purificarea amestecului de gaze obţinute de la oxidarea parţială. De asemenea, s-au dezvoltat noi metode de preparare a clorurii de vinil şi

acetaldehidei direct din gaze cu un conţinut scăzut în acetilenă.

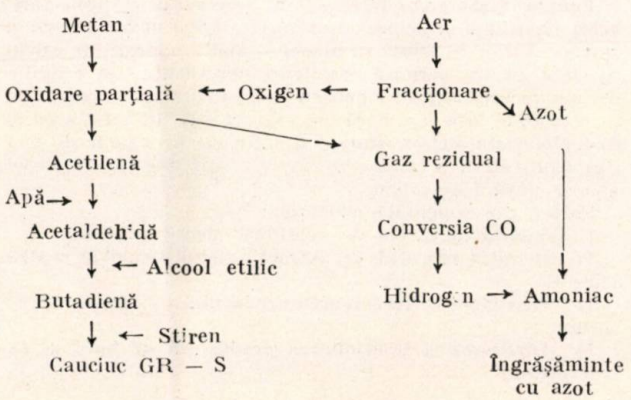
Înainte de a încheia acest referat vom arăta în cîteva cuvinte care sînt perspectivele industriei chimice bazate pe gaz metan. Transformarea în care se află chimia organică a condus la înlocuirea unor metode de preparare „clasice", cu o serie de metode noi care implică radiaţii radioactive, sinteze la presiuni înalte şi procese catalitice, exemplul cel mai viu în acest sens fiind procesele aplicate în petrochimie. Tehnica chimică este capabilă ca prin transformarea petrolului şi gazului metan să completeze şi să extindă edificiul chimiei organice, realizînd o economicitate apreciabilă în comparaţie cu metodele vechi.

Dintre materiile prime care s-au afirmat cu putere în petrochimie, primul loc îl ocupă etilena (cu o producţie de 1,5 milioane tone în 1956 în S.U.A.), ca element de bază pentru fabricarea unei game largi de produse de la alcool etilic pînă la cauciuc sintetic.

Cu toate acestea, în ultimii 4—5 ani şi în anii care vor urma se înregistrează, o tendinţă nouă, aceea de înlocuire treptată a etilenei cu acetilena. Este seminificativ în această direcţie evoluţia procentuală a producţiei de etilenă şi acetilenă în S.U.A. — ţară cu o puternică producţie petrochimică bazată în deosebi pe chimizarea etilenei (tabela 10) [40].

În cifre absolute producţia aceasta reprezintă pentru anul 1957, 1,54 milioane tone etilenă şi 0,5 milioane tone acetilenă. Este cunoscut faptul că multe produse pot fi obţinute pornind atît de la etilenă cît şi de la acetilenă, iar în ceea ce priveşte prioritatea, nu este hotărîtor numai preţul materialului iniţial (care în S.U.A. este pentru acetilenă aproape dublu decît pentru etilenă) ci şi costurile instalaţiei (care adesea sînt mai avantajoase pentru acetilenă) împreună cu rentabilitatea procedeului ţinîndu-se seamă de situaţia materiilor prime în ţara respectivă.

În general, chimizarea metanului se realizează economic în unităţi de capacitate mare şi bine integrate din punct de vedere tehnic. Un exemplu îl constituie grupul industrial în construcţie la Ravenna (Italia) care obţine ca produse finite cauciuc sintetic (circa 30 000 t/an) şi îngrăşăminte cu azot circa 300 000 t/an.



Pentru celelalte produse obţinute prin chimizarea metanului se prevăd de asemenea producţii sporite în anii următori, fapt ce se reflectă în investiţiile sporite aferente valorificării gazului metan. În Statele Unite pentru 1954 se apreciază investiţiile la 1,4 miliarde dolari, [41], pentru anul 1956 ele cresc pînă la 1,553 miliarde dolari, iar pentru perioada 1957—1959 se estimează o investiţie globală de 7 miliarde dolari, [42]. (Cifrele de mai sus includ şi reţelele pentru transportul gazelor).

Totodată, prin folosirea metanului ca materie primă chimică, se realizează cea mai completă valorificare atît din punct de vedere tehnic cît şi economic, după cum se poate observa din tabela 11, [43].

Gazul metan a cărui utilizare în industria chimică este într-o continuă creştere, va schimba cu siguranţă aspectul general al marii industrii chimice de sinteză, ocupînd alături de petrol locul de frunte în ierarhia celor mai importante materii prime din ţara noastră.

Tabela 8

	Oxidare parţială	Procedeul regenerativ	Procedeul cu arc electric
C_2H_2 . . .	8—9 %	9,8 %	13,3 %
CO_2	3—4 %	—	—
CH_4	6—7 %	15,7 %	27,8 %
CO	24—26 %	—	2,9 %
H_2	56 %	70,7 %	46,0 %
C_2H_4	—	0,3 %	0,9 %
N_2	—	3,5 %	8,9 %
O_2	—	—	0,2 %
Negru de fum	—	—	5,3 kg la 100 kg gaz cracat

Tabela 9

Carbid	Metoda					
	Oxido-termică	Hüls	Ruhr chemie	Wulff	Oxidare parţială	Idem cu metanizare
U.R.S.S*) 100	—	59,6	—	—	52,1	—
S.U.A. 100	—	86,5	—	52	84,5	—
R.P.P. 190	101,5	53,5	108	100	100	105
C.S.R. 180	99,5	93,5	100	102	15,5	92

*) Datele referitoare la U.R.S.S. au fost elaborate de Institutul de Proiectări al Ministerului Industriei Chimice.

Tabela 10

Producţia	1954	1955	1956	1957
Acetilenă	100	118	153	188
Etilenă	100	130	132	145

Tabela 11

VALORIFICAREA METANULUI PRIN CHIMIZARE

Valorificare	Materii prime resp. produse
sub 1	gaze naturale
1—4	amoniac, combustibil
4—10	metanol, acid azotic, uree, acetonă, acid acetic
10—20	clorură de vinil, acetaldehidă, formaldehidă, acetilenă, anhidridă acetică
20—30	acetat de vinil, etanolamine
30—40	pentaeritritră, mase plastice vinilice
40—50	nitril acrilic
peste 100	fibre sintetice (orlon, acrilan, X—51)

Bibliografie

1. * * *, Erdöl u. Kohle, nr. 3,1955, p. 156.
2. * * *, Kunststoff Rundschau, 1, 1957.
3. * * *, Anuarul Statistic al R. P. R., Ed. Ştiinţifică, 1957.
4. * * *, Rap. şi bilanţ, ENI, aprilie, 1956, p. 35.
5. * * *, METANO nr. 4, 1956 p. 219.
6. * * *, Com. ec. pentru Europa, Gaz, doc. 8 — 4, nr. 3, II, 1957.
7. * * *, Raporturi şi bilanţ, ENI, nr. 4, 1956, p. 34.
8. * * *, Caiet spec. Chem. Ind. Canada, aprilie, 1957, p. 7.
9. * * *, Erdöl u. Kohle, nr. 4, 1957, p. 265 ; 267
10. * * *, Com. Europeană pentru gaze, Doc. 15, 8. II, 1957.

11. * * * Oil a Gas J., nr. 3, 1957, p. 58.
12. * * *, Metano, nr. 1, 1957, p. 37.
13. * * * Com. Europeană pentru gaz doc., nr. 2—3, VII 1956.
14. * * *, Erdöl u. Kohle, nr. 8, 1956, p. 535.
15. * * *, Erdöl u. Kohle, nr. 12, 1956, p. 902 Brennstoff Chemie 3/4, 1956, p. 17.
16. * * * Advances în Chemistry Series, nr. 10 1954 p. 325.
17. * * *, Congresul al III-lea asupra utilizărilor metanului Piacenza, 1954, p. 202.
18. * * *, Chem. Ind. and Eng., mai, 1956.
19. * * *, Metano, nr. 7, 1956, p. 353 — 374.
20. * * *, Petr. Refiner, dec. 1955, p. 111, dec. 1956, p. 132.
21. * * *, Chem. Eng. Progress, nr. 4, 1954, p. 178..
22. * * *, Congresul al III-lea asupra utilizării gazului metan, Piacenza, 1954, p. 169.
23. * * *, Petr. Refiner, nr. 12, 1956, p. 132.
24. Ibid, p. 134.
25. * * *, Metano, nr. 5, 1956, p. 239.
26. * * *, Jurnal Pricladnoi Himii, nr. 12, 1939, p. 1826.
27. * * *, Ind. Eng. Chem, nr. 49, 1951, p. 129.
28. * * *, Metano, nr. 6, 1956, p. 295.
29. * * *, Dokladi Akad. Nauk, nr. 67, 1949, p. 297.
30. * * *, Chem. Industrie, nr. 1, 1956, p. 65.
31. * * *, Petr. Refiner, nr. 12, 1956, p. 134.
32. * * *, Chem. Tehnik, nr. 5, 1953, p. 126.
33. * * *, Chem. Ing. Technik, nr. 25, 1953, p. 535.
34. * * *, Metano, nr. 3, 1956, p. 121.
35. * * *, Chemistry and Industry, 1952, p. 815.
36. * * *, Chem. Prumysl, nr. 30, 1955, p. 406.
37. * * *, Przem. Chem, nr. 2, 1957, p. 68.
38. * * *, Ziarul Economic Industrial, nr. 24, 1957, p. 3.
39. * * *, Chem. Eng. nr. 5, 1956, p. 114.
40. * * *, Petrol Refiner, nr. 12, 1956, p. 132.
41. * * *, Erdöl u. Kohle, nr. 11, 1955, p. 146.
42. * * *, Metano, nr. 1, 1957, p. 35.
43. * * *; Erdöl u. Kohle, nr. 3, 1955, p. 199.

STUDIUL UNUI NOU PROCEDEU DE OBȚINERE A ALCOOLULUI BUTILIC SECUNDAR ANHIDRU DIN SOLUȚII APOASE *)

Ing. C. Taran
și „Cercul științific" anul IV din I.P.G.

In prezenta lucrare se redă curba de echilibru experimentală alcool butilic-apă-clorură de calciu, pe baza căreia se elaborează un procedeu continuu de deshidratare a alcoolului butilic secundar. Calculele teoretice a fracționării azeotrope a soluțiilor rezultate din extractor sînt în bună concordanță cu datele experimentale obținute în laborator.

Alcoolul butilic secundar de altfel ca și ceilalți alcooli butilici, sînt importanți solvenți în industria chimică. În afară de aceasta, alcoolul butilic secundar constituie materia primă pentru fabricarea metil-etil-cetonei, întrebuințată atît în industria chimică, cît și în industria petrolului.

Un pas important în direcția valorificării olefinelor din gazele de cracare a rafinăriilor noastre este fabricarea de alcooli (izopropilic și butilic secundari) întreprinsă de Institutul de Cercetări Petrolifere (I. C. P.) prin tratare cu acid sulfuric a fracțiunilor C_3 și C_4, separate din gazele de cracare. Prin hidroliza și distilarea esterului se ajunge în cele din urmă la soluții alcoolice apoase, de obicei de compoziția azeotropilor alcooli-apă.

Obiectul acestei lucrări a fost obținerea alcoolului butilic secundar pur din soluția apoasă (azeotrop, cu aproximativ 30% apă), alcool necesar procedeului de dehidrogenare catalitică în scopul fabricării metil-etil-cetonei.

Pentru deshidratarea alcoolilor, literatura recomandă cunoscutul procedeu de distilare azeotropă cu benzen [1]. După cum se știe, benzenul formează cu apa și o parte din alcool un azeotrop ternar, care distilă la vîrful coloanei, excesul de alcool deshidratat fiind recuperat la baza coloanei. În aparență acest procedeu este destul de simplu, totuși faptul că azeotropul ternar obținut la vîrful coloanei conține o proporție mare de alcool, iar pe de altă parte benzenul din azeotrop trebuie de asemenea recuperat, complică considerabil procesul, mărind investițiile și cheltuielile curente (căldură, apă, etc.).

Avînd la bază faptul cunoscut în literatură că solubilitatea reciprocă a două substanțe poate fi modificată printr-o a treia substanță mai solubilă într-una din ele și ținînd seamă de necesitatea unei ușoare recuperări a celei de a treia substanțe, ne-am fixat la clorura de calciu ca substanță modificatoare a solubilității alcoolului în apă, respectiv ca agent de extragere a apei din azeotrop.

După primele încercări informative în care s-a amestecat azeotropul alcoolului butilic secundar cu soluții de 25 — 45% concentrație $CaCl_2$ și s-a observat o creștere considerabilă a stratului apos, deci o extracție de apă din azeotrop, s-a făcut planul de cercetări experimentale a căror rezultate să constituie un punct de pornire pentru elaborarea unui procedeu industrial avantajos.

Este evident că prima etapă a procesului o va constitui extracția lichid — lichid în contracurent, care va furniza cele două faze: una bogată și alta săracă în alcool.

A doua etapă a procesului va fi prelucrarea prin distilare și fracționare a fiecărei faze, în scopul obținerii alcoolului pur și a soluției concentrate de $CaCl_2$, care se reintroduce în proces.

Pentru elaborarea detaliată a procesului și proiectarea echipamentului principal de extracție, avem nevoie în primul rînd de curba de echilibru alcool — apă — clorură de calciu. Aceasta ne va permite stabilirea necesarului de echilibre de contractare a fazelor pentru concentrații dorite de alcool în cele două faze care părăsesc extractorul. În acest scop au fost elaborate metode simple și suficient de exacte de analiză cantitativă a fazelor cu concentrații diferite de alcool, apă și clorură de calciu.

Partea experimentală cuprinde:

I. Construirea curbei de echilibru alcool-apă-$CaCl_2$.

II. Operația continuă de extracție lichid-lichid în contracurent.

III. Distilarea și fracționarea produsului de vîrf al extractorului.

IV. Distilarea și fracționarea produsului de bază al extractorului.

I. Construirea curbei de echilibru

S-au preparat cîte 100 g soluții de 10, 20, 30 și 40% clorură de calciu, la care s-a adăugat alcool butilic secundar pur, în cantități diferite (30 — 50 g la o probă). După ce s-a agitat timp de cîteva ore la temperatură constantă (19°C), pîlniile de separare au fost lăsate pentru decantare (circa două ore), apoi cele două straturi au fost separate și cîntărite.

Într-o porțiune a stratului superior (alcoolic) s-a dozat clorul prin titrare, restul a fost distilat la uscare, determinînd densitatea și indicele de refracție la distilatul obținut (pentru dozarea apei).

Stratul inferior (soluție apoasă de $CaCl_2$) a fost analizat în felul următor: s-a introdus o probă de circa 50 g într-un balonaș de metal și s-a distilat, ridicînd temperatura pînă la circa 250°C.

Distilatului i s-a făcut densitatea și indicele de refracție iar clorura de calciu a fost determinată prin diferență față de greutatea inițială a încărcăturii balonului.

*) Prezenta lucrare s-a efectuat sub conducerea prof. I. V. Robu de la catedra Procese și Aparate din I.P.G.

O metodă mai simplă de determinare a compoziției stratului inferior a rezultat din compararea favorabilă a datelor obținute prin metoda de mai sus cu datele obținute din bilanțul de materiale pe componenți (alcool, apă, clorură de calciu), executînd doar analiza stratului superior. Constatînd o corespondență satisfăcătoare prin comparație în cîteva

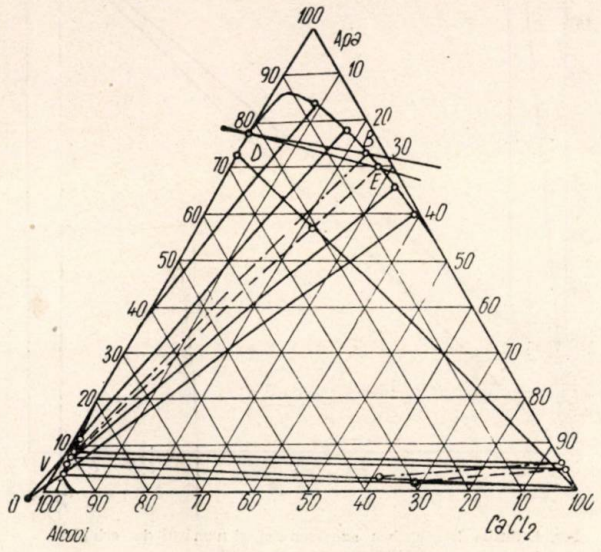


Fig. 1. Trasarea echilibrelor de extracție în graficul ternar

cazuri, ne-am fixat la analiza exactă numai a stratului alcoolic și la deducerea compoziției stratului inferior de clorură de calciu, deoarece la concentrații mari de clorură de calciu se iveau greutăți la înlăturarea completă a apei.

Determinarea dreptelor nodale pe baza cărora s-a construit curba binodală a fost făcută în dublă probă pentru fiecare punct în parte.

Compoziția stratului inferior a fost dedusă dintr-o simplă ecuație de bilanț, cunoscînd cantitatea de amestec inițial.

În felul acesta s-au determinat compozițiile celor patru probe paralele, obținîndu-se dreptele de echilibru în sistemul triunghiular. În tabela 1 sînt arătate compozițiile fazelor pentru cele patru drepte nodale, cu ajutorul cărora s-a obținut curba de echilibru din fig. 1 în coordonate triunghiulare, avînd alcool, apă și clorură de calciu în vîrfurile triunghiului

II. Operația continuă de extracție

După cum se vede din schema procedeului propus (fig. 4) prima operație o constituie extracția în contracurent a apei din alcool cu soluția de clorură de calciu.

Aparatul de extracție se compune dintr-un tub de sticlă avînd circa 40 cm lungime și 30 mm diametru, în care se învîrtește axial un sistem de palete, acționat de un mic motor electric (vezi schema).

Tabela 1

Punctul corespunz. sol. init. de $CaCl_2$ în apă	Proba	Stratul superior			Stratul inferior		
		$CaCl_2$ %	H_2O %	Alcool %	$CaCl_2$ %	H_2O %	Alcool %
10 %	media 1+2	0,72	32,60	67,13	9,77	82,2	7,32
20 %	1	0,46	11,24	88,30	19,60	75,60	4,80
	2	0,37	10,28	89,34	19,65	75,74	4,60
30 %	1	0,55	5,45	94,00	29,70	68,00	2,30
	2	0,53	5,23	94,24	29,70	67,80	2,50
40 %	1	1,07	2,69	96,24	40,00	58,67	1,33
	2	1,08	2,65	96,27	39,80	59,20	1,00

Operația continuă s-a făcut alimentînd extractorul din partea de jos cu un amestec de 30 % apă în alcool (compoziția aproximativă a azeotropului), iar prin partea superioară cu o soluție de 31 % clorură de calciu în apă.

Operînd cu o rație de 1,6 volume soluție de clorură de calciu la un volum soluție alcoolică, s-au luat o serie de probe consecutive din vîrful și baza extractorului care se afla în regim constant. Analiza acestor probe este redată în tabela 2.

Tabela 2

Component	Vîrf % g	Bază % g
$CaCl_2$	0,41	24,0
Apă	5,17	71,4
Alcool	94,50	4,6
Total	100,00	100,0

Pe baza acestor rezultate avem posibilitatea să estimăm și eficacitatea extractorului cu ajutorul diagramei ternare construită și redată în fig. 1.

Așezate pe diagrama ternară, compozițiile acestor două fluxuri care părăsesc extractorul se situează chiar pe curba binodală, după cum se vede din fig. 1.

Operînd grafic pe diagramă, găsim că obținerea acestor compoziții necesită un număr de aproximativ 1,4 echilibre, ceea ce reprezintă tocmai eficacitatea extractorului.

În mod teoretic însă ne-am propus să determinăm numărul de echilibre necesare unui anumit grad de extracție cu ajutorul diagramei triunghiulare. Ne-am propus să realizăm o puritate a alcoolului „pe bază fără clorură de calciu", de 97 % alcool.

Grafic se găsesc aproximativ 1,3 echilibre teoretice, ceea ce este foarte apropiat de eficacitatea extractorului.

III. Distilarea și fracționarea produsului de vîrf al extractorului

În scopul obținerii alcoolului pur din produsul de vîrf la extractorului, am trecut la realizarea practică a celor propuse în schema tehnologică și la verificarea experimentală a calculelor teoretice în legătură cu fracționarea amestecului alcool-apă.

După cum se vede din schema tehnologică reprezentată în fig. 4, pentru a evita introducerea clorurii de calciu în coloana de fracționare 2, produsul din vîrful extractorului 1 este parțial vaporizat (în echilibru) într-un vaporizator continuu. În baza vaporizatorului se obține o soluție concentrată

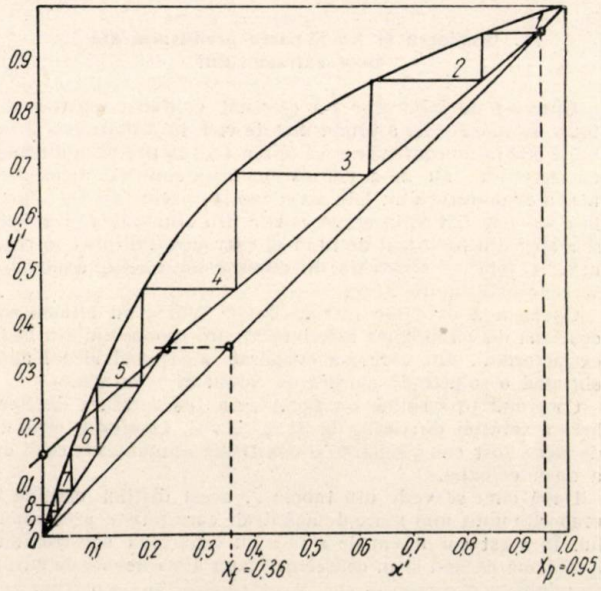


Fig. 2. Curba de echilibru azeotrop-alcool și numărul de echilibre teoretice necesare separării

de clorură de calciu în alcool, care se reintroduce în extractor, iar vaporii de alcool şi apă alimentează coloana de fracţionare *2* din care obţinem la vîrf azeotropul, iar la bază alcoolul deshidratat.

Un balon cu dispozitiv de alimentare continuă şi încălzire la bază constituie evaporatorul *5*. O coloană de fracţionare de laborator, cu umplutură de sticlă face oficiul coloanei din schema propusă *2*.

Dat fiind faptul că numărul de talere al coloanei de laborator de care dispunem este de 4,3 în zona de epuizare şi 4,7 în zona de rectificare, a trebuit să fixăm condiţii operative în aşa fel încît impurităţile produselor de vîrf şi bază a coloanei să necesite în cele două zone numărul de talere existent.

Considerînd că vaporii care părăsesc vaporizatorul conţin mai puţină apă decît corespunde compoziţiei azeotrope (din tabela 2 vedem că aceşti vapori vor conţine circa 5 % apă, pe cînd azeotropul conţine circa 30 %), alimentarea coloanei poate fi considerată ca fiind compusă din azeotrop şi alcool. În consecinţă, pentru calculul fracţionării, vom întrebuinţa curba de echilibru a amestecului binar azeotrop-alcool (fig. 2), pe care o obţinem din curba de echilibru alcool-apă prin metoda transformării de coordonate [2] avînd în vedere diferenţa extrem de mică dintre căldurile latente molare de vaporizare a apei şi a alcoolului butilic secundar, determinarea echilibrelor se va face după metoda grafică.

Ţinînd seama de compoziţia vaporilor care alimentează coloana şi admiţînd o concentraţie a produsului de vîrf al coloanei de 0,9 fracţie molară azeotrop şi de 0,99 fracţie molară alcool în baza coloanei, vom avea :

Compoziţia alimentării :

$x_f = 0{,}36$ fracţie molară azetrop ;
$x_p = 0{,}95$ fracţie moară azeotrop în produsul de vîrf ;
$x_b = 0{,}01$ fracţie molară azeotrop în produsul de bază.

La o raţie de reflux de 5 :1 şi alimentare cu vapori saturaţi, curba de echilibru $y' - x'$ din fig. 2 ne arată că zona de concentrare necesită circa 4,7 talere teoretice, iar zona de epuizare circa 4,3 talere teoretice pentru a obţine produsele de concentraţiile cerute.

Operînd cu coloana de laborator existentă în aceste condiţii, s-a obţinut pe vîrf un produs cu 25 % apă, corespunzînd unei concentraţii molare de 0,956 azeotrop şi un produs de bază care, atît ca densitate cît şi ca indice de refracţie, corespunde alcoolului butilic secundar pur.

Cît priveşte lichidul rezidual din vaporizatorul *5* (soluţie alcoolică de $CaCl_2$) acesta conţine 0,15 % din $CaCl_2$ introdusă în extractor şi reprezintă circa 3 % din alimentarea vaporizatorului. Conform schemei din fig. 4, această soluţie se introduce în extractor, fiind astfel redată circuitului.

IV. Distilarea şi fracţionarea produsului din baza extractorului

Operaţia de laborator s-a efectuat conform schemei din fig. 4, similară celei a produsului de vîrf, însă faptul că alcoolul se află în concentraţie mică (circa 4 %) în produsul din baza extractorului, nu ne-a permis operaţia continuă de alimentare a evaporatorului. Din acest motiv, prelucrarea s-a făcut în două etape. Prima etapă constă din eliminarea alcoolului şi a apei din produsul de fund al extractorului pînă la regenerarea soluţiei reziduale de clorură de calciu, aducînd-o la concentraţia de 31 %.

Operaţia a avut loc într-un balon Würtz cu alimentare continuă de compoziţia corespunzătoare produsului din baza extractorului, din care s-a evaporat amestecul alcool apă, obţinînd o soluţie de clorură de calciu 31 % în apă.

Controlul procesului s-a făcut prin temperatura de fierbere a soluţiei de $CaCl_2$ de 31 %, 114°C. Distilatul obţinut de aici a fost cules separat şi constituie alimentarea celei de a doua coloane.

După cum se vede din tabela 2, acest distilat conţine o proporţie mult mai mare de apă decît corespunde azeotropului. În acest caz avem de a face cu separarea azeotropului alcool-apă de apă şi în consecinţă vom avea nevoie de curba de echilibru azeotrop — apă. Aceasta (fig. 3) s-a obţinut tot din curba alcool-apă prin transformări de coordonate şi conform [2].

Calculînd compoziţia alimentării şi admiţînd recuperarea practic totală a alcoolului şi un produs de vîrf de concentraţie

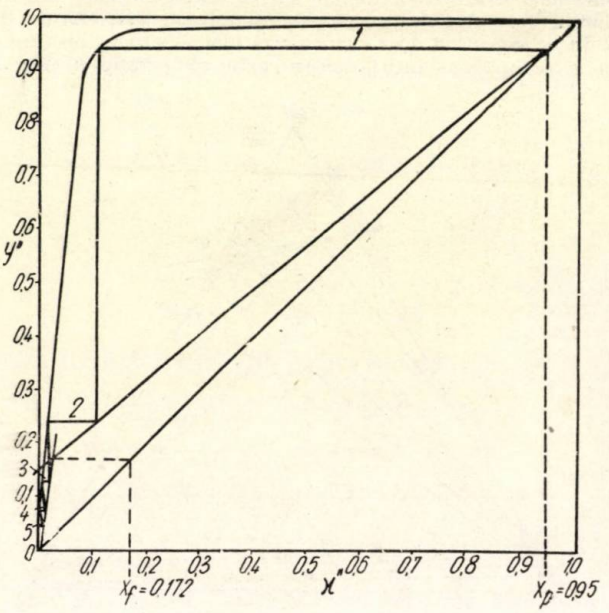


Fig. 3. Curba de echilibru azeotrop-apă şi numărul de echilibre teoretice necesare separării

0,95 fracţie molară azeotrop, recalcularea concentraţilor ne dă :

$x''_f = 0{,}172$ fracţie molară azeotrop în alimentare ;
$x''_p = 0{,}95$ fracţie molară azeotrop în vîrf ;
$x''_b =$ practic zero azeotrop în produsul de bază.

La o raţie de reflux de 5 :1 şi alimentarea cu vapori saturaţi, construcţia din fig. 3 ne indică un necesar de circa 5 talere teoretice.

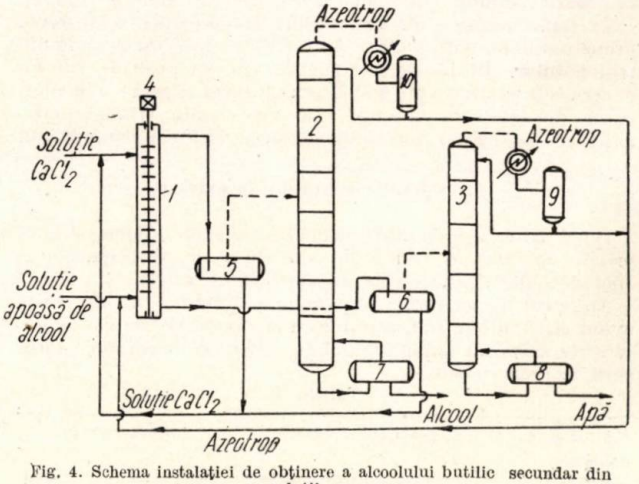


Fig. 4. Schema instalaţiei de obţinere a alcoolului butilic secundar din soluţii apoase
1 — extractor ; *2* — coloană de separare alcool — azeotrop ; *3* — coloană de separare apă-azeotrop ; *4* — motor electric ; *5* — evaporator *6* — evaporator ; *7* — refierbător ; *8* — refierbător ; *9* — vas de reflux ; *10* — vas de reflux.

Pentru verificarea experimentală, s-a construit o coloană de laborator echivalentă cu 5 talere teoretice (coloana *3* din fig. 4) şi s-a alimentat cu distilatul de compoziţie $x''_f = 0{,}172$ ca vapori saturaţi. Raţia de reflux fiind 5 :1, s-a obţinut la vîrf azeotrop de concentraţie 0,95 fracţie molară, iar la bază apă pură, aşa cum prevedea şi calculul teoretic pentru această fracţionare.

Bibliografie

1. *Weinberg* şi *Rose*, „Distilation" New York 1952.
2. *Robu I.V.*, „Studii I", 1955, Inst. Petrol şi Gaze.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

IZOMERIZAREA XILENILOR

O fracțiune, ca de exemplu white spirit, care conține zom de xilenare poate fi îmbogățită în *p*-xilen prin trecere printr-un catalizator de oxid de aluminiu-bioxid de siliciu, care are o suprafață de 10 — 100 m^2/g substanță, în prezența hidrogenului, la temperaturi de 425...600°C și la presiuni de 1 — 72 kg/cm^2, cu o viteză spațială de 0,2 — 6 vol/vol/oră. Materia primă folosită are un interval de fierbere de 132 ...148°C. Rezultă un produs de reacție care conține *p*-xilen și este aproape liber de hidrocarburi inferioare. După distilare și răcire, se separă *p*-xilenul sub formă de cristale.

010—1—0114

POLIMERIZAREA DIRIJATĂ A IZOBUTILENEI

Se obțin polimeri ai izobutilenei cu greutăți moleculare de 10-20000 prin polimerizarea fracțiunii C_4 din țiței, în prezența fluorurii de bor, la temperaturi între 0° și —150°C, după eliminarea prealabilă a izomerilor cis și transbuten. Aceștia trebuie să fie eliminați, deoarece influențează în mod nefavorabil polimerizarea. Compușii polimeri obținuți pot fi folosiți ca aditivi la lubrifianți, în vederea măririi viscozității și a indicelui de viscozitate.

010—1—0115

SEPARAREA ACIZILOR NAFTENICI DIN ULEIURI PETROLIFERE

Acizii organici, în special acizii naftenici se separă din lubrifianți, neutri avînd o viscozitate de 170 Saybolt universal sec, la 38°C și indice de aciditate 5,0, cu un amestec compus din 10 — 15 vol. % dintr-o amină alifatică, ca de exemplu etanolamina, sau dietanolamina, 10 — 20 vol. % apă și 65 — 80 vol. % dintr-un alcool, ca de exemplu alcool izopropilic, sau butilic. Proporția între solvent și ulei trebuie să fie 0,4 : 1.

010—1—0116

INHIBITORI DE COROZIUNE PENTRU LUBRIFIANTI

Prin reacția 2,5-dimercapto-1,3,4-tiodiazolului cu diarilamine și aldehide se formează compuși solubili în ulei, care inhibează coroziunea metalelor, cauzată de aditivi de tip detergent.

Inhibitori de coroziune de tip esteri acizi ai anhidridelor de alchitol, care sînt solubile în uleiuri minerale, ca de exemplu uleiuri de turbine, uleiuri lubrifiante, motorină etc., se obțin din acizi dienici sau trienici, esterificați cu esterii parțiali ai acizilor grași cu o anhidridă de alchitol. De exemplu 428 părți sorbitan monooeat se încălzesc la 260°C cu 150 părți acid linoleic dimerizat pînă la separarea unei cantități de 18 părți apă. Se obține un lichid clar, viscos, care adăugat într-o proporție de 0,05 % la un amestec de ulei de turbină și apă, apără oțelul de coroziune și nu cauzează emulsionarea uleiului.

010—1—0117

ALDEHIDA PROPIONICĂ DIN ETILENĂ

Aldehida propionică a fost obținută din etilenă, după sinteza oxo, cu oxid de carbon și hidrogen la temperaturi de 100...200°C și la presiuni de 47 — 585 at, folosind un catalizator de cobalt. Conversia etilenei a fost optimă la 150°C și 292 at.

Componenții de reacție au fost introduși, în proporție moleculară. Prezența cantităților mici de apă sau amoniac au întîrziat reacția în mod accentuat. La folosirea unui catalizator conținînd 30 % cobalt pe diatomită, s-a obținut un randament de 32,15 % în propionaldehidă. Durata reacției a fost de 3 ore.

010—1—0118

CATALIZATOR PENTRU HIDROFORMARE

Catalizatorul se prepară prin tratarea aluminiului cu un alcool anhidru diluat cu un solvent de hidrocarbură în vederea obținerii unui alcoolat de aluminiu anhidru. Această soluție se peptizează cu acid acetic și i se adaugă soluția apoasă a unei sări de zinc, ca de exemplu sulfat de zinc. Se obține o pastă apoasă de complex de oxizi de zinc și aluminiu. La această pastă se adaugă o cantitate de sub 20 % oxid cu acțiune catalitică, de exemplu oxid de molibden și apoi masa se spală, se usucă și se granulează. Acest catalizator dă un randament mai mare în hidrocarburi aromatice, care au un punct de anilină mai jos.

010—1—0119

DETERMINAREA TITRIMETRICĂ A SULFULUI DIZOLVAT IN ULEIURI MINERALE SI GRĂSIMI

Uleiurile industriale și grăsimile conțin de multe ori sulf dizolvat, denumit și „sulf activ". Metoda de determinare titrimetrică a lui Skoog și Bartlett a fost îmbunătățită și se recomandă următorul mod de lucru : se cîntărește într-un balon cu șlif 2—5 g mostră de analizat, i se adaugă 100 ml acetonă și se fierbe sub reflux timp de 30 de minute. Apoi se adaugă 20 ml apă și 1,5 ml soluție alcoolică de bromcresol purpur 0,04 % care servește ca indicator și se titrează cu o soluție de cianură de potasiu 0,05 *n* (preparată prin dizolvare de 3,25 g KCN în 200 ml apă și completată cu izopropanol pînă la un litru), pînă la virare în violet — roșcat. După virarea coloratiei, soluția se încălzește sub reflux pînă la fierbere, cînd coloratia dispare. Această operație se repetă pînă culoare a nu semai schimbă. Dacă acest ciclu se repetă mai mult de patru ori, analiza trebuie repetată cu o probă mai mică. Cantitatea sulfului nu trebuie să fie sub 5 mg și peste 80 mg pe 100 ml acetonă. În cazul cînd se analizează un factis, coloratia închisă a acestuia poate împiedica observarea virării indicatorului. În acest caz se recomandă executarea unei titrări potențiometrice.

La calcularea rezultatului, 1 mol soluție 0,05 *n* KCN corespunde unei cantități de 1,6 mg sulf.

Durata determinării este de o oră față de cel puțin 24 ore cum era la determinarea veche.

010—1—0120

DEZALCHILAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE

Hidrocarburile aromatice se pun în contact cu 1 — 5 molecule de hidrogen pe atom de carbon alchilic, la presiuni de 14,5—72 kg/cm^2 și la temperaturi de 593...982°C. Reacția se execută preferabil în pat fluidizat. Se pot obține : benzen, toluen sau hidrocarburi din seria C_8.

La un alt procedeu de dezalchilare a hidrocarburilor aromatice, acestea se amestecă cu hidrogen la 5...600°C și la presiuni de peste 100 at, folosind drept catalizator un amestec echimolecular din oxid de zinc, oxid de molibden și oxid de magneziu

010—1—0121

ELIMINAREA ACETILENEI DIN HIDROCARBURILE OLEFINICE

Acetilena poate fi eliminată din hidrocarburi olefinice prin hidrogenarea selectivă, cu ajutorul unui catalizator compus din 87 % Fe_2O_3, 3 % Cr_2O_3 și 10 % KOH. De exemplu acetilena a fost complet eliminată dintr-un amestec conținînd etilenă și acetilenă într-o proporție molară de 100 : 1, la temperatura de 193°C și la presiune de 64 kg/cm^2, curentul de gaze avînd o viteză spațială de 800 vol/vol/oră. 010—1—0122

SEPARAREA OLEFINELOR TERŢIARE DIN AMESTECURI DE HIDROCARBURI

Olefinele terţiare pot fi separate din amestecuri prin reacţie cu acizi perfluor-carboxilici. De exemplu 1 000 g petrol rezultat la cracare catalitică cu un conţinut de 32,7 % olefine terţiare se agită cu 1 000 g acid trifluoracetic la 0°C timp de 30 de minute. Aproximativ 94 % din olefinele terţiare prezente intră în reacţie. Acidul perfluoracetic precum şi olefina terţiară se recuperează prin saponificare, hidroliză sau alcooliză. Prin alcooliză cu metanol şi metilat de sodiu se obţin în mod rentabil alcooli secundari.

010—1—0123

DEMETILAREA NECATALITICĂ A TOLUENULUI

Toluenul poate fi demetilat prin încălzire cu 0,5 — 20 molecule de hidrocarburi neciclice din seria C_2 — C_5 la 500 . . . 800°C şi la presiuni de 5,5 — 50,5 kg/cm², timp de 2 — 60 minute. De exemplu se încălzeşte 1 mol toluen cu 2 moli etan la 600°C, la o presiune de 18 kg/cm², timp de 10 secunde. Are loc o conversie de 55 % socotită după toluen şi se obţine benzen, metan şi etilenă.

010—1—0124

SOLVENŢI FĂRĂ MIROS

O fracţie provenită de la alchilare, având limitele de fierbere 188 . . . 300°C, obţinută din izobutan şi izobutilenă, la 0 . . . 10°C, folosind drept catalizator acid sulfuric, se agită timp de 1 minut cu un volum egal de etilenglicol. După spălare cu apă, solventul a fost liber de mirosul de petrol caracteristic. În loc de etilenglicol se poate întrebuinţa de asemenea glicol, glicerină sau un alt alcool trivalent. Solventul inodor obţinut poate fi întrebuinţat la dizolvarea insecticidelor, în industria lacurilor şi vopselelor şi la curăţire uscată.

010—1—0125

DISULFURA DE MOLIBDEN CA ADITIV LA UNSORI CONSISTENTE

S-au examinat proprietăţile lubrifiante ale unsorilor consistente cu un adaos de pînă la 20 % disulfură de molibden. Unsorile au fost compuse din microgel de argilă şi săpunuri de litiu, aluminiu, sodiu şi de calciu. Încercările au dovedit că prin adăugarea sulfurii de molibden, proprietăţile lubrifiante ale unsorilor consistente cresc, însă îmbunătăţirea calităţii variază în funcţie de materiile prime prezente în unsori.

010—1—0126

REACŢIE DE DISPROPORŢIONARE CU CLORURA DE ALUMINIU

Într-un vas de reacţie în care s-a introdus 10,4 părţi clorură de aluminiu se adaugă 100 părţi propan, 74,4 părţi izooctan şi 59 părţi izobutan. Amestecul se agită timp de 2 ore la 100°C sub o presiune care ajunge pentru a menţine amestecul de reacţie în fază lichidă. După terminarea reacţiei s-au obţinut 173 părţi dintr-un amestec de propan şi izobutan, deci o creştere a conţinutului de izobutan cu circa 25 %, în detrimentul propanului prezent iniţial în amestec ; 20,8 părţi izopentan, 8,3 părţi hexan, 6,25 părţi heptan, 19,4 părţi octan şi 7,6 părţi alte hidrocarburi.

010—1—0127

EXTRACŢIA CU SOLVENT A HIDROCARBURILOR AROMATICE

Hidrocarburile aromatice pot fi extrase dintr-un amestec de hidrocarburi, prin folosirea ca solvent a unui amestec din acid sulfuric şi sulfaţi de dialchil. Extractul cu aromate se extrage din nou în contracurent cu *n*-octan sau cu o altă hidrocarbură similară, în vederea obţinerii benzenului. Un amestec optim de solvent constă din 65 % dimetilsulfat şi 35 % oleum. La acest solvent se mai poate adăuga un sulfoacid aromatic, un alcan sulfoacid (de exemplu acid etansulfonic) sau un sulfat, sau bisulfat anorganic ($NaHSO_4$) în cantităţi de 5 — 25 %.

010—1—0128

INHIBITORI DE COROZIUNE PENTRU HIDROCARBURI LICHIDE

Se obţine un inhibitor de coroziune pentru benzină, ulei Diesel etc., prin încălzirea acidului sebacic cu 1-(2-hidroxietil)-2-heptadecenil-glioxalidină, în proporţii molare 1 :1, sau 1 : 2, la 133°C, timp de 5 — 15 minute. În loc de acid sebacic se poate folosi acid dilinoleic. Compuşii glioxalidinici se obţin prin reacţia unui acid, ca de exemplu acidul oleic, lauric, stearic sau palmitic cu amine alifatice, ca de exemplu amino-etil-etanolamina, dietilen triamina sau trietilentetramina.

Inhibitorul de coroziune obţinut a fost eficace în concentraţii de 0,3 părţi pe milion în benzină.

010—1—0129

SEPARAREA BENZENULUI ŞI A TIOFENULUI DIN BENZINĂ

Benzenul şi tiofenul pot fi separaţi din benzină prin tratarea ei cu o suspensie de cianură de nichel solidă în hidroxid de amoniu. Se formează compuşi complecşi solizi, care pot fi descompuşi în vederea recuperării benzenului sau a tiofenului fie prin adăugarea unui exces de NH_4OH, fie prin încălzire sub presiune. Suspensia trebuie să conţină 4,6 % Ni $(CN)_2$, concentraţia optimă de NH_4OH este de 5 — 10 %. Se recomandă adăugarea unui dezemulsifiant, ca de exemplu ulei roşu turcesc sau clorură de sodiu. Dintr-o benzină care conţine circa 8 % benzen s-au recuperat 71 %, iar dintr-o benzină cu un conţinut de 30 % benzen, 90 %.

010—1—0130

OBŢINEREA HIDROCARBURILOR OLEFINICE DIN REZIDUURI PARAFINOASE

Un reziduu parafinos, având un punct de fierbere de peste 500°C, cu un conţinut de 15 % hidrocarburi aromatice, a fost preîncălzit la 100°C şi a fost condus, cu o viteză spaţială de 600g/oră, împreună cu 100 litri oxigen şi 360 g vapori de apă pe oră, printr-o zonă preîncălzită la 400°C, care a fost umplută cu 100 ml dintr-un amestec de 95 % alumină activată şi 5 % pentoxid de vanadiu. Temperatura catalizatorului se urcă la 750°C, uleiul se încălzeşte la această temperatură într-un interval de timp de 0,05 secunde, întrebuinţînd la această încălzire arderea a numai 9 % din reziduul parafinos intrat în zona de reacţie. Vaporii rezultaţi au trecut printr-o zonă de cracare, având un volum de 800 ml. Timpul de contact a fost de 0,4 secunde, temperatura produsului cracat a fost 700°C. Dintre combinaţiile rezultate 70 % au avut un punct de fierbere sub 30°C. S-au obţinut mai ales etilenă, propilenă şi butilenă. Într-un alt exemplu s-a obţinut 14 % dintr-o fracţiune cu un interval de fierbere de 145...300°C, având indice de brom 85, care a fost adecvat pentru prepararea alchil-sulfonaţilor secundari.

010—1—0131

HEXANTRIOL — *1,2,6.* Prin oxidarea propilenei asupra unui catalizator de Cu_2O, sau un selenit, se obţine acroleină, care prin dimerizare se transformă în 3,4-dihidro-1,2-piran-2-carboxaldehidă. Acest produs se transformă ulterior prin hidrogenare în hexantriol-1,2,6. De exemplu un amestec de $CH_2 = CH—CH_3$-aer-abur, în proporţie de 1 :1,3 :1,2 trece, la temperatura de 350°C, la presiune atmosferică, asupra unui catalizator de Cu_2O pe un suport de carbură de siliciu. La un timp de contact de 0,8 secunde se obţine acroleina cu adaos de 1 % hidrochinonă, cu un randament de 85—90 %. Aceasta se dimerizează prin trecere, la 210°C şi la o presiune de 43—50 kg/cm², prin oţel anticoroziv Se obţine 3,4-dihidro-1,2,-piran-2-carboxaldehidă cu un randament de 85—90 %. 450 părţi din acest compus şi 1 795 părţi acid sulfuric 0,0152 *n* se agită la temperatura camerii timp de o oră, se neutralizează cu carbonat de calciu, se filtrează şi se încălzeşte la 50°C pentru a elimina complet bioxidul de carbon format la neutralizare. La această soluţie apoasă a unui compus intermediar format, se adaugă 22,5 părţi nichel Raney şi se hidrogenează la temperaturi care nu depăşesc 150°C şi la presiuni de 11—72 kg/cm². După filtrare se obţin 418 părţi 1,2,6-hexantriol.

010—1—0132

SEPARAREA HIDROCARBURILOR NAFTENICE Hidrocarburile naftenice pot fi recuperate din amestecurile, libere de hidrocarburi aromatice ale hidrocarburilor naftenice şi parafinice, cu ajutorul 2-pirolidinonei, la temperaturi de 30...177°C, fie prin extracţie, fie prin procedeul distilării extractive. De exemplu, un amestec conţinînd cantităţi aproximativ echimoleculare de ciclohexan şi 2,4-dimetilpentan a fost extras cu 2-pirolidinonă, la 135°C în proporţie de circa 6 000 l : 20 240 l/oră. Rafinatul obţinut constă din 95 mol % 2,4-dimetilpentan, iar extractul din 99 % mol ciclohexan, socotit după ptodusul liber de solvent.

010—1—0133

POLIMERIZAREA IZOBUTILENEI Izobutilena folosită la încercări a fost obţinută prin deshidratarea izobutanolului în prezenţa aluminei activate. Produsul complet lipsit de oxigen şi de compuşi de oxigen a fost uscat şi a fost polimerizat cu trietilaluminiu şi cu tetraclorură de titan, în modul următor :

Întîi s-a introdus în vas izooctan, care serveşte drept solvent; apoi a fost evacuat aerul şi s-a introdus azot purificat. A urmat introducerea cantităţii calculate de trietilaluminiu şi de $TiCl_4$, în proporţie molară de 1 : 2 ; soluţia de izooctan a conţinut 1 % trietilaluminiu.

Izobutilena a fost introdusă în vas cu o viteză stabilită. Polimerizarea a durat trei ore, temperatura polimerizării a variat între —25 şi +75°C. După terminarea polimerizării s-a adăugat metanol la masa de reacţie şi s-a spălat cu o soluţie de carbonat de sodiu 10 % şi apoi cu apă.

S-au obţinut compuşi polimeri lichizi, sau similari cauciucului, fără culoare sau slab galbeni, cu randamente între 80—95%, avînd greutate moleculară 7 — 10 000.

010—1—0134

POLIMERIZAREA TERMICĂ A ETILENEI S-a executat polimerizarea necatalitică a etilenei în laborator, la temperaturi de 295...410°C şi la presiuni de 173 — 533 kg/cm², în vederea obţinerii benzinei, uleiurilor combustibile şi lubrifiante şi a cerurilor. Formare a benzinei a fost favorizată prin creşterea temperaturii şi a presiunii. La presiunea de 533 kg/cm² şi la 295°C a fost obţinut un produs de reacţie semisolid, unsuros, avînd o greutate moleculară medie de 2 500; la 443 kg/cm² şi 315°C s-a obţinut un lichid vîscos cu o greutate moleculară medie de circa 600. Condiţiile optime pentru obţinerea benzinei au fost 360°C, 504 kg/cm² şi un timp de reacţie de o oră.

010—1—0135

ELIMINAREA ARSENULUI DIN ULEIURI DE HIDROCARBURI Conţinutul în arsen al hidrocarburilor poate fi redus la sub 0,015 părţi pe milion, prin tratare cu o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 5 %, sau cu o soluţie de carbonat de sodiu 1 %, sau cu hidroxid de potasiu în alcool metilic. Un catalizator de platină pe un suport de oxid de aluminiu, care se otrăveşte în prezenţa arsenului, dă randamente ridicate în compuşi aromatici, dacă a fost folosit la tratarea hidrocarburilor desarseniate după metoda de mai sus.

010—1—0136

CERURI SINTETICE PE BAZĂ DE POLIETILENĂ S-au pus în comerţ ceruri pe bază de pol etilenă, cu puncte de topire între 90 şi 106°C, care cu toate că au puncte de topire ridicate nu sînt friabile, ci plastice. Ele sînt solubile în hidrocarburi alifatice şi aromatice la temperaturi de peste 83°C şi sînt insolubile în solvenţi reci. Culoarea acestor ceruri este albă pînă la slab galben. Cerurile pol etilenice sînt compatibile cu cerur naturale, hidrocarburi solide, cu multe răşini naturale şi sintetice şi cu coloranţi solubili în grăsimi. Ele pot fi folosite la fabricarea cremei de ghete, a cerurilor de parchete, a politurilor de auto şi de mobile, a hîrtiei carbon, în industria articolelor de cauciuc, a lacurilor, a cernelilor de tipar şi la impregnarea hîrtiilor pentru confecţionarea paharelor, ambalajelor etc.

010—1—0137

COPOLIMERI DIN TRIFLUORCLORETILENĂ ŞI IZOBUTILENĂ Un copolimer din C_2F_3Cl şi izobutilenă se obţine prin folosirea unui catalizator de peroxid de acetil, la temperaturi între —20 şi +70°C. Durata reacţiei : 30 minute pînă la 12 zile. Produsul rezultat poate fi întrebuinţat pentru obţinerea fibrelor, care rezistă la acetat de etil, toluen şi acid azotic fumant, timp de 8 ore.

010—1—0138

O NOUĂ METODĂ DE PREPARARE A POLIFLUORALCHIL-SILICONELOR Alchilsilanele, care formează uşor radicali liberi relativi stabili, reacţionează cu olefinele polifluorurate după o reacţie înlănţuită prin formarea polifluoralchil-siliconelor, avînd următoarea formulă :

$$RSiH_2(C_2F_4)_n H.$$

Se crede că această reacţie ar putea fi extinsă şi la alte hidruri anorganice covalente, în vederea obţinerii compuşilor de tip :

$$P[(C_2F_4)H]_3,\ RAl[(C_2F_4)H]_2,\ \text{etc.}$$

010—1—0139

PREPARAREA ACIZILOR FTALICI Dialchilbenzenii (fără compuşi terţiari) se tratează cu gaze care conţin oxigen, la temperaturi de 100...175°C, în prezenţa unui catalizator, cu efect parţial. Se formează acizi alchil benzoici, care ulterior, după purificare se oxidează maid eparte cu acid azotic diluat (conţinînd 15 — 40 % HNO_3, la 150...200°C şi la presiuni de 7 — 35 kg/cm².

1 200 g dintr-un amestec de 9,8 % etilbenzen, 58,7 % *m*-xilen, 29,3 % *p*-xilen şi 2,3 % alte hidrocarburi se oxidează, în prezenţă de 1,2 g naftenat de cobalt, prin barbotare cu aer (0,3 m³/oră), timp de 6,6 ore, la o presiune de 7 kg/cm². Amestecul de reacţie se distilă la o presiune de 20 mm col. Hg pînă la 95°C pentru eliminarea hidrocarburilor nereacţionate (424 g) şi a acetofenonei (150 g). Reziduul (761 g) care conţine ac d *m* şi *p*- toluic se încălzeşte cu 78,800 g acid azotic 18 %, timp de 1,5 ore la 17 2 °C, a presiune de 14 kg/cm², obţinînd aciz. ftalici cu o conversie de 80 %.

010—1—0140

FOLOSIREA IZOTOPILOR RADIOACTIVI LA CERCETAREA CHIMICĂ A PETROLULUI În nici o industrie nu au găsit izotopii radioactivi o folosire atît de largă ca în industria petroliferă. Aceştia sînt întrebuinţaţi cu succes la cercetarea zăcămintelor noi şi a problemelor de transport, la controlul fabricaţiei în rafinării, la analiza şi la cercetările fundamentale. Avînd în vedere vastitatea problemelor, aici ne vom ocupa numai cu folosirea izotopilor radioactivi în analize şi cercetări chimice. După o statistică, pînă la sfîrşitul anului 1955, s-au livrat rafinăriilor de petrol 64 izotopi radioactivi, cuprinzînd 53 elemente diferite. Izotopii cei mai frecvenţi utilizaţi au fost în număr de 14, şi anume : ^{59}Fe, ^{57}Co, ^{60}Co, ^{14}C, ^{131}I, ^{132}I, ^{90}Sr, ^{35}S, ^{3}H (tritiu), ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{124}Sb, ^{125}Sb, şi ^{140}Ba.

Destul de des au fost întrebuinţaţi şi : ^{22}Na, ^{24}Na, ^{32}P, ^{36}Cl, ^{41}Ca ^{45}Ca, ^{65}Zn, ^{76}As, ^{140}La, ^{185}Wo, ^{191}Os şi ^{210}Po.

La folosirea izotopilor radioactivi pentru analize, aceştia pot înlocui de multe ori instalaţiile roentgen. Astfel tetraetilul de plumb poate fi determinat cu ajutorul absorbţiei sau a fluorescenţei cauzate de razele γ. La această determinare se pot întrebuinţa însă izotopi emiţători de raze β, deoarece sub influenţa electronilor emişi, liniile K ale plumbului sînt excitate. Drept surse de raze β pur se recomandă folosirea $^{90}Sr + ^{90}Y$. Aceştia pot fi folosiţi de asemenea la determinarea hidrogenului în uleiuri petrolifere. Această determinare se bazează pe faptul că proporţia între secţiunea de absorbţie şi greutatea atomică este la hidrogen de două ori mai mare decît la celelalte elemente uşoare şi se măsoară absorbţia razelor β. Determinarea durează numai 20 minute.

La multe operaţii, în industria petroliferă, conţinutul în hidrogen se schimbă, ca de exemplu la reformarea catalitică

la hidrogenare, sau la extracţie cu solvenţi. Aceste operaţii pot fi controlate mai rapid şi mai uşor prin măsurarea absorbţiei razelor β, decît cu alte metode. Aparate pentru determinarea hidrogenului pe această cale au fost puse în comerţ; ele lucrează pînă la o exactitate de 0,03 — 0,05 %.

Avînd în vedere că proporţia între secţiunea de absorbţie şi greutatea atomică la hidrogen este de asemenea de două ori mai mare, decît la alte elemente uşoare şi în cazul razelor γ în limite de energie de 0,5 — 3,0 MeV, această metodă poate poate fi aplicată chiar pentru controlul fabricaţiei în rafinării, folosind ca sursă de raze cobalt-60 sau ceriu-137, ale căror raze sînt destul de pătrunzătoare pentru a trece prin tuburi de oţel.

Izotopii radioactivi pot fi folosiţi la urmărirea proceselor chimice sau fizice. La examinarea reacţiilor chimice, se întrebuinţează izotopul radioactiv al acelui element a cărui comportare trebuie studiată. În cazul cînd se urmăreşte un proces fizic, se poate folosi orice izotop radioactiv care are o perioadă de înjumătăţire potrivită şi o radiaţie adecvată scopului urmărit. De exemplu, dacă se urmăreşte omogenizarea unui amestec, i se adaugă un izotop radioactiv şi prin luare de probe periodice se examinează dacă radioactivitatea este repartizată egal în masă.

La cercetările chimice, folosirea izotopilor radioactivi este indicată în următoarele cazuri:

— cînd substanţa căutată este prezentă în amestec în cantităţi foarte mici, deoarece cu ajutorul izotopilor radioactivi se pot identifica cantităţi pînă la 10^{-12} g;

— cînd substanţa de identificat este greu de separat cantitativ de o altă substanţă prezentă concomitent în amestec;

— cînd se intenţionează determinarea locului unei substanţe într-o probă, ceea ce se întîmplă des în metalurgie;

— cînd o probă trebuie analizată fără a consuma din substanţă sau fără a o distruge;

— cînd se intenţionează caracterizarea unui stadiu intermediar al reacţiei;

— cînd se examinează o autocondensare, sau o reacţie similară a unei substanţe cu ea însăşi, sau probleme de difuzie.

Pentru a putea întrebuinţa izotopii radioactivi, aceştia trebuie să fie introduşi în molecule, obţinîndu-se compuşi marcaţi. Pentru marcarea compuşilor există mai multe metode, ca de exemplu: sinteze de laborator, biosinteza, reacţii de schimb şi, recent, marcarea prin folosirea „reculului" radioactiv. Dacă se lucrează cu cărbune radioactiv, ^{14}C, atunci compuşii cei mai potriviţi pentru marcare sînt $Ba^{14}CO_3$, respectiv $^{14}CO_2$. Trebuie însă menţionat că actualmente se pot procura din comerţ un număr de peste 300 compuşi marcaţi cu ^{14}C.

La întrebuinţarea izotopilor radioactivi trebuie să fie luat în considerare aşa numitul „efect de izotop". Acest efect se datorează faptului că între masa izotopului radioactiv şi elementului inactiv, există o diferenţă uneori chiar foarte mare, cum este de exemplu cazul la perechea hidrogen-tritiu, unde greutatea atomică a tritiului este de trei ori mai mare decît a hidrogenului, De aceea izotopii radioactivi folosiţi ca indicatori dau numai rezultate aproximative, care însă sînt destul de exacte pentru scopuri practice. Din cauza acestui efect se recomandă determinarea prealabilă a energiei de legare şi a altor constante fizice importante ale izotopilor radioactivi, pentru a putea aprecia diferenţele şi pentru a putea corecta în caz de nevoie rezultatele măsurărilor.

Dintre multiplele posibilităţi de utilizare ale izotopilor radioactivi în cercetarea chimică a procedeelor petrolifere, este de menţionat cercetarea mecanismului de reacţie la sinteza Fischer — Tropsch a reacţiilor de izomerizare, a migrărilor legăturilor duble, modul de acţionare al catalizatorilor şi multe altele.

010—1—0141

METODE MODERNE DE PRELUCRARE A ULEIURILOR MINERALE

Metodele de cracare mai vechi precum şi metoda de reformare termică au fost înlocuite în cursul ultimilor ani cu metode catalitice moderne. Acestea prezintă o serie de avantaje, dintre care cele mai importante sînt:

— mărirea cifrei octanice a benzinelor obţinute;

— posibilitatea de dirijare a cracării, respectiv a reformării prin întrebuinţarea catalizatorilor;

— durata de funcţionare mai mare a instalaţiei;

— posibilitatea de a construi unităţi mari complet automatizate şi prin aceasta economii de braţe de muncă;

— îmbunătăţirea bilanţului termic;

— obţinerea cantităţilor mai mari de produse mai valoroase.

Dintre metodele necatalitice trebuie menţionat procedeul T. P. C. care întrebuinţează la cracare, drept contact, sau mai bine zis mediu de transmitere a căldurii, pietre de cuarţ. În mod similar lucrează o altă instalaţie de cracare, folosind ca mediu de transmitere a căldurii cărbune presat. Pentru a putea obţine randamente mari în etilenă şi alte produse necesare industriei petrochimice, se lucrează la temperaturi înalte şi la presiuni joase.

Pentru valorificarea raţională a deşeurilor petrolifere a fost elaborată metoda de cracare, unde în loc de catalizator se lucrează cu cocs fluidizat („fluid coking").

Reformarea catalitică este metoda cea mai frecvent utilizată pentru îmbunătăţirea cifrei octanice a benzinelor. Pentru îmbunătăţirea cifrei octanice a benzinei grele, cu limitele de fierbere 100...200°C au fost dezvoltate două metode principale, şi anume: metoda de hidroformare în pat fluidizat şi metoda de reformare în pat fix cu catalizator de platină. Prin folosirea metodelor catalitice, calitatea, respectiv proprietăţile materiilor prime nu influenţează decît într-o măsură mică produsul finit.

La metoda de hidroformare în pat fluidizat se întrebuinţează drept catalizator alumina cu 10% oxid de molibden, avînd dimensiuni de 20 — 80 μ. Se lucrează la presiuni de numai 15 at. Avantajul catalizatorului folosit constă în faptul că el este ieftin, rezistă la sulf şi că benzina hidroformată care rezultă este practic liberă de sulf, avînd o cifră octanică de 90 — 100, fără nici un adaos de tetraetil de plumb. În instalaţie se prelucrează un amestec de benzină de distilare cu o benzină de cracare, care se hidroformează într-un reactor, la 480 ... 520°C cu hidrogen, preîncălzit la 590°C.

La reformare cu platină se deosebesc două metode de lucru: cu regenerarea şi fără regenerarea catalizatorului. În primul caz se lucrează la circa 50 at şi prin fracţionarea îngrijită a materiei prime, precum şi prin folosirea unei presiuni parţiale mari a hidrogenului, se evită depunerea cărbunelui pe catalizator. În urma acestor măsuri, catalizatorul îşi păstrează activitatea (metoda „platforming"). La a doua metodă se lucrează la o presiune parţială a hidrogenului de 14 — 20 at. Activitatea catalizatorului se regenerează prin arderea intermitentă a cocsului depus, cu aer. În mod similar se lucrează la metoda „powerforming", unde se întrebuinţează drept catalizator platina pe alumină şi unde benzina mai întîi se desulfurează prin hidrogenare (hidroformare) şi apoi se supune reformării. Procedee similare de reformare sînt cunoscute de asemenea sub denumirea de ultraforming, hiperforming, houdryforming etc. Toate aceste procedee livrează benzine cu cifră octanică 90 — 100. Dacă se intenţionează obţinerea benzinelor cu cifre octanice superioare, atunci se procedează la extracţia aromatelor formate în prima fază cu glicol, prin care acestea se separă de parafinele greu solubile. Parafinele se reciclează, iar aromatele se obţin din solvent prin distilare. Pe această cale se pot obţine benzine cu un conţinut de 60 — 65% aromate, cu cifra octanică de peste 100 (metoda reforming). La o altă metodă de obţinere a benzinei cu cifră octanică de peste 100, se procedează întîi la reformarea catalitică, urmată de o reformare termică. Aromatele rămîn la reformarea termică neschimbate şi se acumulează în produsul final (procedeul „iso-plus").

Asupra îmbunătăţirii calităţii benzinelor uşoare obţinute prin distilare directă au fost executate multe cercetări. Metoda izomerizării a devenit recent foarte importantă. La procedeul „penex", benzina uşoară se separă în fracţiune pentanică şi hexanică şi fiecare fracţiune se izomerizează separat, aceasta deoarece fracţiunea pentanică poate fi greu îmbunătăţită numai prin reformare catalitică. Izomerizarea are loc în prezenţa hidrogenului, la 450°C. Din amestecul de reacţie se separă materia primă neschimbată, care se reciclează. La procedeul „isomate", izomerizarea are loc la 90 ... 120°C, în prezenţa hidrogenului, folosind drept catalizator clorură de aluminiu—acid clorhidric. Deoarece izomerizarea nu este completă, compuşii izo se separă prin distilare de compuşii normali, care sînt recirculaţi.

La o nouă metodă, denumită „steam-craking", se obţin din benzine naftenice rezultate de la distilarea directă, benzine cu cifră octanică ridicată, şi ca produs secundar, etilenă şi butadienă. Principiul procedeului constă într-o cracare intensă şi o durată de reacţie foarte scurtă.

La toate procedeele de reformare catalitică rezultă ca produs secundar un hidrogen impur, cu un conţinut minim de 50 vol % H_2. În urma punerii în disponibilitate a acestui hidrogen, au fost dezvoltate diverse procedee de hidrofinare, care elimină în mod foarte avantajos sulful din benzine. Concomitent cu aceasta, se elimină şi compuşii de azot şi de oxigen, compuşii olefinici se saturează şi culoarea produsului devine mai deschisă. Uleiurile Diesel obţinute după această metodă sînt mai stabile la depozitare, mai puţin corozive, se rezinifică într-o măsură mică, au miros şi culoare mai bună, au un indice de neutralizare mai redus şi un conţinut redus în sulf.

010—1—0142

RAFINAREA PETROLULUI CU SODIU METALIC

Dacă o fracţiune de hidrocarburi din petrol intră în contact cu sodiu metalic, sînt posibile o serie întreagă de reacţii. Felul reacţiei depinde de natura fracţiunii, de temperatură şi de proporţia stoechiometrică între sodiu şi ceilalţi compuşi. La temperatura ordinară, sodiul reacţionează cu compuşii care conţin un hidrogen activ, ca de exemplu fenolii şi mercaptanii. La temperaturi ceva mai ridicate acetilenele, hidrocarburile diolefinice conjugate, şi anumite hidrocarburi olefinice active, de exemplu stirenul, reacţionează cu sodiul, concomitent disulfurile sînt reduse la monosulfuri. La temperaturi de circa 205°C acţiunea sodiului devine mai puţin selectivă ; sulful este eliminat din compuşii de sulf, iar hidrocarburile, mai ales cele aromatice, sînt atacate.

La încercările executate în prezenţa lucrare au fost folosite atît dispersiuni de sodiu, cît şi sodiu pe un suport solid. Emulsiile de sodiu au fost întrebuinţate în fază lichidă şi au servit ca un tratament blînd pentru rafinarea generală a fracţiunilor şi la desulfurarea fracţiunilor rezultate de la cracare catalitică ; sodiul pe un suport solid a fost folosit în special pentru desulfurare în fază gazoasă. Dimensiunile particulelor de sodiu în emulsie nu trebuie să fie mai mare de 50 μ, însă sînt de preferat particolele de sub 10 μ în medie. Ca mediu de dispersare s-a folosit o fracţiune foarte bine rafinată, avînd un interval de fierbere de 176 ... 205°C.

Emulsiile de sodiu conţin drept activator un alcool secundar sau terţiar inferior, preferabil alcool izopropilic. Rezultatele cele mai bune se obţin dacă se întrebuinţează o cantitate de alcool izopropilic, care ajunge pentru transformarea a 10 % din sodiul prezent în alcoolat. Prezenţa alcoolului la rafinare îmbunătăţeşte în special reducerea sulfului precum şi stabilitatea la depozitare a fracţiunilor. Folosind o dispersiune de sodiu fără alcool, s-a putut micşora conţinutul în sulf al unei fracţiuni rezultată de la cracarea termică, de la 0,146 % la 0,112 %, lucrînd la temperatura de 225°C. Adăugînd în condiţii identice 10 mol % alcool izopropilic, conţinutul în sulf a fost redus la 0,01 %.

Sodiul nu atacă tiofenul, sub formă de soluţie 0,7 % în xilen, la 90°C ; în prezenţa alcoolului izopropilic însă 46 % din tiofen a fost eliminat sub formă de nămol. În general sodiul este mai eficace la desulfurarea fracţiunilor cu un conţinut mai ridicat în sulf. În general s-a întrebuinţat la rafinare 1 % sodiu sub formă de emulsie.

Pentru prepararea sodiului pe suport, acesta se amestecă cu carbonat de sodiu fin divizat, în stare topită. Sodiul acoperă uniform particulele de carbonat de sodiu. Aproximativ 3 — 4 % sodiu pot fi depuse pe un carbonat de sodiu care trece printr-o sită de 40 — 100 ochiuri. Pe suporturi cu suprafaţă mare, ca de exemplu cărbune sau alumină, se poate ajunge pînă la conţinuturi de 20 % sodiu. Acest sodiu pe suport a fost deosebit de eficace pentru desulfurare, în pat fix, care a dat rezultate mai bune decît în cazul cînd s-a lucrat în pat fluidizat. La desulfurare s-a putut observa o creştere neînsemnată a cifrei octanice. Conţinutul în sulf poate fi redus la 10 părţi pe milion, cu o recuperare de 99,56 % a fracţiunii desulfurate.

010—1—0143

SULFONAREA ULEIURILOR LUBRIFIANTE CU TRIOXID DE SULF

S-au executat încercări pentru obţinerea sulfoacizilor solubili în ulei, din uleiuri lubrifiante rafinate, cu trioxid de sulf. În comparaţie cu procedeul standard, la care se întrebuinţează ca agent de sulfonare oleum în trei faze, metoda cu trioxid de sulf sub formă de vapori are anumite avantaje, şi anume : într-o singură fază se obţin sulfoacizi solubili în ulei, cu randamente mult mai bune ; se formează cantităţi mai mari de gudroane acide ca deşeuri ; se obţin sulfoacizi de culoare mai bună dacă se întrebuinţează solvenţi în cursul, sau după sulfonare.

Pentru comparaţie, au fost executate sulfonări cu oleum 20 %, aşa cum este descris în literatură, lucrînd în trei faze, cu cantităţi de cîte 500 g ulei.

Pentru sulfonare cu vapori de trioxid de sulf, s-a întrebuinţat SO_3 lichid, stabilizat (sulfan), care a fost evaporat într-un curent de azot, avînd o concentraţie de 7 %. Uleiul a fost preîncălzit la circa 50°C şi apoi s-a început cu introducerea curentului de trioxid de sulf, sub agitare energică. Această operaţie a durat 15 minute, iar temperatura a fost menţinută prin răcire exterioară la 60 ... 70°C. Absorbţia trioxidului de sulf a fost completă. Amestecul de reacţie a fost lăsat în vasul de sulfonare peste noapte, pentru decantarea nămolului. În total s-a întrebuinţat 7,5 % SO_3 după greutatea uleiului.

Au fost încercate 11 uleiuri diferite, dintre care 9 au dat randamente de 9 — 14 % sulfoacizi solubili în ulei. Faţă de metoda de sulfonare cu oleum, s-au obţinut randamente mărite cu 20 — 60 %, însă culoarea sulfonatului şi a uleiului recuperat era mai închisă. Folosind un tratament în două sau trei faze, cu SO_3 gazos, cu cîte 3,8 %, respectiv 2,5 % SO_3, randamentele au putut fi mărite pînă la 16,5 %.

Avînd în vedere viscozitatea nămolului, s-au făcut încercări şi în prezenţa solvenţilor. Drept solvenţi au fost întrebuinţaţi hexan, ulei recuperat de la sulfonare, diclorură de etilenă şi bioxid de sulf lichid. Prin folosirea hexanului, diclorurii de etilenă şi a bioxidului de sulf, s-a putut micşora temperatura de sulfonare şi s-au obţinut sulfonate avînd culoare mai deschisă. În cazul bioxidului de sulf s-a putut lucra cu trioxid de sulf în soluţie în loc de fază gazoasă. Hexanul nu dizolvă nămolul şi funcţionează numai ca diluant, dînd randamente ceva mai reduse, probabil din cauza adsorbţiei mai slabe a trioxidului de sulf. Diclorura de etilenă şi bioxidul de sulf dizolvă nămolul, ceea ce uşurează foarte mult agitarea. La folosirea diclorurii de etilenă s-au putut obţine randamente mai bune în sulfoacizi.

Nămolul format (gudroane acide) conţine, spre deosebire de nămolul rezultat la sulfonarea cu oleum, numai cantităţi mici de acid sulfuric (12 — 14 %) ; compuşii principali sînt aşa zişii acizi verzi, solubili în apă, care sînt un amestec de mono şi polisulfonaţi aromatici, cu catene laterale alifatice scurte, precum şi mono şi polisulfonaţi oxigenaţi. Aceşti compuşi sînt solizi sau lichide foarte viscoase. Nămolul mai conţine şi sulfoacizi solubili în ulei (acizi mahagoni), care pot fi recuperaţi, ceea ce are ca urmare că randamentul de sulfonare poate fi mărit cu încă aproximativ 5 %.

010—1—0144

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Aspecte şi tendinţe în industria petrochimică din străinătate

Valorificarea ţiţeiului şi a gazelor naturale pentru alte scopuri decît drept combustibili constituie un mijloc relativ recent al chimiei organice pentru a obţine categoriile cele mai variate de produse, cu utilizări din ce în ce mai diferite. Dacă pînă la începutul acestui secol, unica bază de materii prime pentru industria de sinteză organică din Europa, o constituiau hidrocarburile aromatice rezultate odinioară ca deşeuri la cocseriile ce se înmulţeau odată cu dezvoltarea siderurgiei, astăzi, aceeaşi Europă se orientează cu paşi vertiginoşi spre petrol datorită numeroaselor produse ce se pot obţine din această materie primă şi este greu de susţinut că în anii următori, petrochimia nu va putea satisface oricare din ramurile industriei chimice organice. Dacă nu ar fi să citäm decît detergenţii, masele plastice, solvenţii, cauciucul sintetic, insecticidele, fibrele sintetice şi industria azotului, care folosesc ca materii prime produse petrochimice, şi încă ar fi suficient să ne dăm seama de anvergura problemei. De altfel, de multe ori cifrele sînt mai elocvente decît faptele în sine, şi dacă se ţine seamă de faptul că înaintea celui de al doilea război mondial, ţările din vestul Europei nu dispuneau în general de rafinării, ele consumînd produsele petrolifere gata condiţionate pe alte continente, este concludent ritmul cu care petrochimia evoluează, ştiind că producţia de produse petrochimice, exprimată în tone carbon a crescut pentru ţările menţionate, de la 189 000 t în anul 1953, la 328 000 t în 1955, iar pe baza instalaţiilor ce s-au construit, capacitatea de producţie pentru anul acesta atinge 612 000 t, şi această capacitate nu trebuie considerată decît abia ca un început.

Acum două decenii şi jumătate, academicianul Favorski face primii paşi în petrochimie, prin sinteza cauciucului pornind de la acetilenă şi în acelaşi an, academicianul Lebedev pune în funcţiune prima fabrică de cauciuc sintetic din lume, pornind de la alcool etilic. Europa de vest însă, lipsită de materii prime, rămînea credincioasă industriei cocsochimice, în timp ce continentul nord-american, dispunînd din plin de petrol, şi-a orientat în aceeaşi perioadă baza de materii prime pentru industria de sinteză organică, spre petrol.

În timpul scurs de la primele lucrări ale lui Favorski şi Lebedev, pînă astăzi, industria petrochimică a cunoscut în tonaj şi sortimente un ritm de dezvoltare pe care nici o altă ramură industrială niciodată nu l-a atins, petrochimia devenind astăzi principala bază de materii prime pentru industria de sinteză organică. Evoluţia ei pe ţări se manifestă însă foarte diferit şi întotdeauna determinată de existenţa materiilor prime în ţara respectivă sau de posibilitatea de procurare a lor. Intensificarea cercetărilor geologice din ultimii 10 ani au dus la descoperirea de nenumărate zăcăminte de gaze naturale şi de petrol, care au început să fie rapid exploatate, iar instalaţiile de chimizare aferente lor s-au montat şi pus în funcţiune în timpi record.

Astfel, în Uniunea Sovietică, industria cauciucului sintetic se dezvoltă cu paşi repezi, atingînd încă din anul 1935 o producţie de 25 000 t, în timp ce în Germania, prima fabrică de cauciuc sintetic este pusă în funcţiune în anul 1937, iar în S. U. A. abia în anul 1942, în ambele cazuri fiind folosite lucrările lui L. M. Kucerov, Butlerov şi Lebedev.

Contribuţia savanţilor ruşi şi sovietici în dezvoltarea petrochimiei nu se rezumă însă numai la realizarea cauciucului sintetic. Lucrările chimistului rus V. V. Markovnikov au stat la baza clorurării parafinelor şi a olefinelor, iar lucrările lui M. I. Konovalov care au început încă din 1868 prin studiul nitrării ţiţeiului parafinos din Caucaz, continuate de S. S. Nametkin au stat la baza procesului de nitrare a parafinelor şi cicloparafinelor. În studiul proceselor de oxidare a hidrocarburilor saturate şi nesaturate, lucrările savanţilor Semenov, Loviţ, Orlov, Roghinski, Zimakov, Medvedev şi alţii au avut o contribuţie hotărîtoare în stabilirea mecanismului de reacţie, ele constituind cercetările fundamentale care au făcut posibil ulterior folosirea acestor procese în fază industrială.

În procesele de alchilare iniţiate încă de Butlerov, lucrările lui Mamedaliev asupra alchilării catalitice completate cu cele ale lui Daladusghin şi Hmelniţchi au pus bazele procedeelor industriale de obţinere a izopropilbenzenului. Tot în procesele de alchilare lucrările lui Topciev şi Pauşkin privind folosirea de fluorură de bor drept catalizator în procesele de alchilare a parafinelor şi olefinelor au făcut posibilă utilizarea acestor procese cu randamente mari în fază industrială.

În procesele de izomerizare şi de polimerizare descoperite de Butlerov, lucrările lui Lebedev, Favorski, Zelinski şi Nametkin au creat premisele teoretice pentru rezolvarea practică a problemei cauciucului sintetic. Problema hidratării directe a olefinelor pentru obţinerea din gaze petroliere a alcoolilor alifatici inferiori a putut fi rezolvată în fază industrială, pe baza lucrărilor lui Frost privind termodinamica reacţiilor de hidratare, iar procedeele de hidrogenare şi dehidrogenare catalitică, atît de larg folosite astăzi de industria petrochimică se bazează pe lucrările lui Zelinski şi a colaboratorilor săi.

Fabricarea alcoolului etilic prin hidratarea etilenei cu acid sulfuric a fost pusă la punct de V. S. Gutînia şi M. A. Dolin, iar fabricarea alcoolului izopropilic pornind de la propilenă a fost rezolvată de aceeaşi cercetători împreună cu E. K. Remiz, B. A. Krentel şi alţii.

În procesele de fabricare a alcoolilor alifatici prin hidratarea directă a olefinelor, studiile termodinamice ale lui A. V. Vedenski şi I. Feldman au contribuit la industrializarea acestor procedee. În ceea ce priveşte procesul de hidratare al acetilenei la acetaldehidă, lucrările lui Zelinski, Mihailov şi Abruzov au adus o importantă contribuţie la rezolvarea acestei probleme.

În procesele de oxosinteză descoperite de Zelinski, lucrările colaboratorilor săi I. T. Eidus şi C. V. Puziţki au constituit cercetările fundamentale ale acestor procese.

O enumerare oricît de sumară a tuturor proceselor fundamentale studiate de savanţii ruşi şi sovietici în problemele petrochimiei ar depăşi cadrul acestor note, menţiunile de pînă acum nefiind făcute decît cu scopul de a ilustra importanţa şi amploarea pe care o au cercetările în domeniul petrochimiei în U. R. S. S.. În paralel cu acestea, industria petrochimică sovietică se află în plină dezvoltare, ea tinzînd să acopere cerinţele mereu crescînde de cauciuc sintetic, fibre sintetice, detergenţi, produse peliculogene, insecticide şi mase plastice şi să înlocuiască totodată materiile prime vegetale, folosite pînă acum, cu produse de sinteză.

Producţia de ţiţei a Uniunii Sovietice a crescut vertiginos în anii de după cel de al doilea război mondial. Astfel între anii 1949 — 1951, producţia de ţiţei a crescut cu 13 milioane tone, iar de la 47 milioane tone ţiţei extrase în 1952 s-a ajuns la 71 milioane tone în anul 1955, la 83,8 milioane tone în anul 1956, planul pe anul 1957 prevăzînd o producţie de 97 milioane tone. Pentru anul 1960, producţia de ţiţei planificată este de peste 136 milioane tone, iar cea de gaze naturale va atinge 40 miliarde m^3.

*

În ţările de democraţie populară descoperirea de zăcăminte de ţiţei, precum şi punerea lor în exploatare, este de dată recentă. În R. P. Bulgaria numai prin noile condiţii create în anii de după cel de al doilea război mondial, a fost posibilă exploatarea petrolului, a cărui producţie se află în continuă creştere.

*

În R. P. Albania, după ce acum un an a fost pusă în funcțiune prima rafinărie de petrol la Gerrich, cu o capacitate de producție de 150 000 t/an, recent a intrat în funcțiune o a doua rafinărie, cu o capacitate de prelucrare asemănătoare, în orașul Stalin.

*

În R. P. Ungaria, producția de țiței este în continuă creștere, ea atingînd în anul 1955, 1 600 000 t, iar în R. P. F. Jugoslavă producția de țiței a crescut de la 172 076 t în 1953, la 294 000 t în 1956; de asemenea, în același an s-au extras și gaze naturale într-un volum de peste 60 milioane m³. Capacitatea de prelucrare a celor trei rafinării de care dispune R. P. F. Jugoslavă depășește 890 000 t/an, iar în ultimul timp atît producția de țiței cît și capacitatea de prelucrare a acestuia se află în plină creștere.

*

Republica Cehoslovacă dispune de o rafinărie de petrol cu o capacitate de prelucrare anuală de 350 000 t, iar în anul acesta se află în curs de construcție o a doua rafinărie în apropierea orașului Brno.

*

În Republica Democrată Germană, prin extinderea prelucrării și valorificării complexe a țițeiului, se trece la înlocuirea actualei baze de materii prime pentru industria cauciucului sintetic (acetilenă din carbid), în acest plan cincinal urmînd ca uzina de la Schkopau să-și mărească capacitatea de producție pînă la 100 000 t/an în anul 1960, folosind ca materii prime gaze de cracare. În paralel, o gamă întreagă de produse organice își vor asigura materiile prime de la industria petrochimică.

*

În Franța s-a descoperit în regiunea de sud vest, în jurul localității Lacq în anul 1950, un zăcămînt de petrol care a fost pus în exploatare imediat, cantitatea de țiței extrasă între anii 1950 — 1956 fiind de 1 640 000 t; la sfîrșitul anului 1951, în aceeași regiune, la o adîncime de 3 500 m s-a descoperit un zăcămînt de gaze naturale care a fost dat în exploatare la sfîrșitul anului 1955. Rezervele apreciate de 150 miliarde m³ au permis practic o adevărată reprofilare a industriei chimice franceze, nu numai pentru sectoarele organice, ci și pentru cele anorganice, datorită conținutului său în hidrogen sulfurat de 15%. Prin valorificarea complexă a acestui zăcămînt, în anul 1962 Franța va dispune de patru miliarde m³ gaze epurate, de patru milioane tone combustibil lichid, ceea ce reprezintă jumătate din consumul actual al Franței, precum și de 1 200 000 t sulf, care vor permite înlocuirea totală a piritelor în industria acidului sulfuric și vor crea și disponibilități de export pentru sulf, pentru circa 600 000 t anual.

Datorită faptului că prin prelucrarea zilnică a unui milion de m³ de gaz brut, se obțin anual 200 milioane m³ gaz purificat în paralel cu 55 000 t sulf, 12 000 t benzină precum și 4 200 t butan și 3 200 t propan, se proiectează construirea unei uzini de cauciuc sintetic, a unei uzini de mase plastice și a mai multor unități de amoniac.

În momentul de față, prin prelucrarea acestor gaze se obțin 80 000 t sulf, iar în 1958, prin noile instalații ce vor fi puse în funcțiune, producția acestuia va atinge 300 000 t.

În afara instalațiilor noi descrise pînă acum și care se bazează numai pe materii prime indigene, Franța mai dispune de o serie de instalații petrochimice, cu următoarele capacități de producție anuală:

acetonă	19 000 t
fenol	27 000 t
cumen	9 000 t
diacetonalcool	1 000 t
alcool izopropilic	10 600 t
glicol	4 000 t
alcool etilic	1 000 t
stiren	14 000 t
polietilenă	18 000 t
dodecilbenzen	24 000 t

iar în anul acesta intră în funcțiune, la Rouen, o uzină de butil-cauciuc. Investițiile totale acordate petrochimiei între anii 1949 — 1954 ating 46 milioane dolari, iar producția de produse petrochimice exprimată în tone carbon a crescut de la 29 000 t în 1954, la 50 000 t în 1956.

*

Republica Federală Germană, deși dispune de importante zăcăminte de cărbuni în bazinul Ruhr precum și de cocseriile aferente, își orientează în mod vădit baza de materii prime organice spre petrol. În acest scop, în afara extinderii explorărilor și exploatării zăcămintelor petrolifere de lîngă Kiel, firmele germane au contractat exploatarea zăcămintelor de petrol din Siria, de la care în următorii doi trei ani urmează să primească cîte un milion tone țiței anual. Rezervele de țiței sigure în R. F. G. sînt evaluate la 51,7 milioane tone, iar cele probabile la 14,7 milioane tone și ele nu pot constitui o bază proprie de materii prime pentru o industrie petrochimică. Producția anuală de țiței a crescut în R. F. G. de la 1,1 milioane tone în 1950, la 3,15 milioane tone în 1955, pentru a atinge în anul acesta 3,77 milioane tone cu perspectiva de 4 milioane tone în 1958, în timp ce consumul de produse petrolifere a fost de 13,5 milioane tone în anul 1955, din care aproape 10 milioane tone au fost acoperite din import.

R. F. G. dispune acum de 24 rafinării de petrol, cu o capacitate zilnică de distilare primară de 41 400 t și cu o capacitate zilnică de cracare de 11 500 t. Cu toate că capacitatea actuală de prelucrare nu este acoperită nici în proporție de 30% de țițeiul indigen, în următorii ani se preconizează mărirea acestei capacități pînă la 17 000 000 t, tocmai datorită posibilităților multiple pe care petrochimia le oferă în asigurarea cu materii prime a industriilor de sinteză organică. Noile rafinării ce se vor construi nu vor mai fi prevăzute cu instalații de cracare termică, locul lor fiind ocupat de reformingul catalitic și de hidroforming. În anul 1955 a fost pusă în funcțiune lîngă Wesseling o instalație cu o capacitate anuală de 10 000 t polietilenă și o instalație cu o capacitate anuală de 12 000 t etilbenzen. La Höchst se construiește o uzină de terilenă după procedeul ICI, iar punerea la punct în cursul anului trecut a procedeului de fabricare a polietilenei la presiune joasă duce la construcția de noi instalații pentru fabricarea acesteia în preajma rafinăriilor ce se vor construi. Investițiile afectate industriei petrochimice pînă în anul 1954 au atins 68 milioane dolari, iar pînă la sfîrșitul acestui an ele vor totaliza 160 milioane dolari.

*

Industria petrochimică italiană este profilată în principal pe gaze naturale și nu pe gaze de rafinărie, datorită importantelor zăcăminte recent descoperite în nordul Italiei și a căror exploatare începută abia în anul 1948 a atins în anul trecut peste 3,5 miliarde m³.

Din valorificarea complexă a unui miliard de m³ de gaze naturale anual într-una din instalațiile existente, se obțin zilnic 150 t benzină, 120 t propan și butan, 20 t hidrocarburi reziduale precum și metan cu o putere calorică de 9 200 cal/m³. Acesta din urmă în cantitate de 200 milioane m³ anual servește la fabricarea amoniacului în cele două instalații de la Novara și Ferrara, care au împreună o capacitate de producție de 160 000 t/an; în paralel se mai produc 36 000 t metanol, 7 200 t acetonă, consumîndu-se 25 milioane m³ gaz pentru primul produs și 10 milioane m³ pentru cel de al doilea.

Tot la Ferrara, anul acesta a început producția de polipropilenă cu o capacitate inițială de 25 000 t/an cu tendințe de mărire pînă la 70 000 t/an.

Metanul este valorificat de asemenea și pe linia clorurării, a acidului clorhidric, a sulfurii de carbon, a nitrometanului și a nitrilului acrilic. În afară de aceasta, noua uzină de la Ravena în curs de construcție va produce 35 000 t/an cauciuc sintetic pe calea acetilenă — prin oxidarea parțială a metanului-alcool etilic, butadienă, în paralel cu 350 000 t îngrășăminte azotoase. Producția de acetilenă din gaz metan este realizată de asemenea și în alte trei instalații din care una merge pe transformarea ei în acetaldehidă, iar celelalte două pe ceilalți derivați ai ei (monomeri și polimeri vinilici etc.).

Pe linia valorificării produselor petrolifere, la Ragusa a început construcția unei uzine petrochimice care va prelucra anual 250 000 t țiței și va produce anual 6 000 t polietilenă, 200 000 t combustibil și 10 000 m³ gaze combustibile ce vor fi lichefiate și livrate în butelii.

Investițiile acordate industriei petrochimice italiene pînă la sfîrșitul anului

1954 au atins 44 milioane dolari iar în anii 1955 — 1956 şi 1957 s-au mai acordat 63 milioane dolari, astfel încît la sfîrşitul acestui an ele vor totaliza 107 milioane dolari.

*

În Anglia, industria petrochimică este profilată pe produsele petrolifere şi gazele de rafinărie rezultate de la cele 5 mari uzine petrochimice care folosesc materii prime importate şi care fabrică olefine (etilenă, propilenă), alcool etilic, produse aromatice etc, dar acestea nu sînt considerate decît ca un început. Recent a fost pusă în funcţiune o instalaţie de alcool etilic, cu o capacitate de producţie de 35 000 t/an, singura de acest gen în vestul Europei.

Industria azotului va fi de asemenea axată pe materii prime petrochimice, în anii următori urmînd a fi construită o mare uzină de amoniac a cărei investiţii vor atinge 6,5 milioane lire. Folosind aceleaşi materii prime, anul acesta a fost pusă în funcţiune la Wilton o linie de 10 000 t polimer nylon, iar la Grangemonth o uzină de etilenă. Alte două uzine se află în curs de construcţie, una pentru tetrapropilenă, care va fi folosită în industria detergenţilor, iar a doua pentru butadienă pentru cauciuc. O altă instalaţie de butadienă prin procedeul Dow cu catalizatori, — fosfat de calciu şi de nichel, — este prevăzută a intra în funcţiune în anul 1958.

Procedeul menţionat permite o ridicare a capacităţii de producţie cu 20 % în raport cu catalizatorii folosiţi pînă acum şi reduce faţă de instalaţiile existente de dehidrogenare catalitică a fracţiunilor butilenice, cheltuielile de investiţii.

Investiţiile acodate industriei petrochimice pînă la sfîrşitul anului 1954 au atins 122 milioane dolari, iar în anii 1955, 1956 şi 1957 s-au mai investit încă 61 milioane dolari, astfel că la sfîrşitul acestui an, investiţiile totale afectate petrochimiei vor atinge 183 milioane dolari, deşi industria petrochimică nu are asigurate în Anglia baze de materii prime proprii.

*

Japonia este o ţară care se află abia la primele începuturi în domeniul petrochimiei. Pentru anii următori se proiectează acordarea unor investiţii de 25 milioane dolari pentru construirea unor instalaţii pentru 3 600 t/an polietilenă, 1 300 t/an alcool etilic, 7 400 t/an fenol şi 16 800 t/an toluen.

*

În S. U. A. industria petrochimică produce astăzi peste 3 000 de produse chimice diferite, care valoric reprezintă 30 % din valoarea produselor de bază ale întregii industrii chimice. Numărul mediu de produse chimice noi livrate anual de industria petrochimică este de circa 400. Din cantitatea de ţiţei prelucrată anual de rafinăriile americane, 1,5 %, adică 4,5 milioane tone sînt utilizate ca produse chimice ; acestea acoperă astăzi 40 % din producţia totală de benzen, 10 % din cea de toluen, 90 % din cea de xilen şi 100 % producţia de etilenă, propilenă şi butadienă. Investiţiile acordate industriei petrochimice din S. U. A. depăşesc 400 milioane dolari şi se apreciază că pînă în anul 1960 ele se vor dubla. Pe baza acestor investiţii se apreciază că în anul 1960 industria petrochimică va livra în tonaj 33 % din producţia chimică totală iar în anul 1965, 50 % din acest tonaj.

*
* *

Ştiri din Republica Cehoslovacă

Sub numele de „xiloplast" a fost pusă recent în fabricaţie o nouă masă plastică a cărui preţ de cost este cu 30 % mai redus decît cel al bachelitei, în timp ce rezistenţele mecanice sînt cu 70 % mai mari. Xiloplastul este tot un tip de răşină fenol-formaldehidică care foloseşte ca material de umplutură deşeuri lemnoase şi care datorită calităţilor sale este utilizat la confecţionarea planşeelor şi a altor piese prefabricate în industria construcţiilor.

*
* *

Costuri de instalaţii petrochimice

O instalaţie pentru fabricarea etilenoxidului cu o capacitate de producţie anuală de 27 000 t precum şi o instalaţie pentru fabricarea etilenglicolului cu o capacitate de producţie de 16.000 t/an, costă 8 milioane dolari.

— O rafinărie de petrol cu o capacitate de prelucrare de 15 000 t/zi ţiţei necesită investiţii în valoare de 68 milioane dolari.

— O instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie zilnică de 300 t, folosind ca materii prime produse petrochimice costă 12,5 milioane dolari.

— O instalaţie de butilcauciuc, cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an necesită investiţii în valoare de 17 milioane dolari.

*
* *

Ştiri din R. D. Germană

Anul acesta a început fabricaţia de răşini epoxidice la uzinele de la Leuna. Aceste răşini sînt destinate a fi utilizate în industria produselor peliculogene, ca adeziv pentru lipirea metalelor precum şi pentru confecţionarea conductelor rezistente la coroziune, a diferitelor organe de maşini etc.

Tot anul acesta a început fabricarea pe scară mare a ţesăturilor de sticlă foarte solicitate în industria electrotehnică şi în industria chimică.

*
* *

Consumul mondial de azot

În tabela de mai jos se indică consumul mondial de azot, exprimat în mii tone N_2, anul de consum fiind considerat între 1 iulie şi 30 iunie.

	1954/1955	1955/1956	1956/1957
Lumea întreagă	7 174	7 600	7 990
din care :			
Europa	2 995	3 171	3 360
din care			
Anglia	366	400	440
Franţa	410	435	445
Belgia şi Luxemburg	97	85	86
Olanda	190	184	186
Norvegia	45	44	45
Italia	265	260	275
R. F. G.	600	627	655
R. D. G.	230	240	260
Asia	1 176	1 257	1 332
din care :			
India, Pakistan, Ceylon	150	180	200
R. P. Chineză	250	290	300
Japonia	550	530	560
Coreea	150	170	180
restul Asiei	76	87	92
America	2 791	2 912	3 030
din care :			
S. U. A., Havai, Porto Rico	2 500	2 600	2 700
Canada	75	70	70
Chile	16	17	10
restul Americii de sud şi centrale	200	225	235
Africa	210	215	210
din care :			
Egiptul	120	115	100
Australia	30	30	45
Alte ţinuturi	12	15	13

În ceea ce priveşte capacitatea de producţie mondială de azot, aceasta va ajunge în anul 1957 — 1958 la 10 240 000 t, iar proiectele de extindere prevăzute în diferite ţări ne determină să apreciem că în anul 1960, pe plan mondial se va produce 11 milioane t de N_2.

*
* *

Evoluţia producţiei mondiale de fibre sintetice

Producţia mondială de fibre sintetice exprimată în mii tone a evoluat în perioada 1953 — 1956, pe sortimente, după cum urmează :

Tipul fibrei	1953	1954	1955	1956
Nylon	77	79	113	144
Dynel	2,2	3,1	11,3	11,3
Syran	9	16	16	16
Orlon	8	12	18	21,6
Acrilan	1,8	2,2	13,5	13,5
Dacron	3,6	6,8	16	16
Politenă	9,5	10	11,3	11,3
P.V.C.	1,2	0,9	2,2	2,2
faţă de :				
fibre celulozice			2 260	2 325

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalațiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică pentru principalele produse chimice consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricație, capacitățile de producție minime economice, costul instalațiilor precum și principalele utilizări ale produselor obținute.

Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalație și ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

11. ACIDUL BENZOIC C_6H_5COOH

a) Din anhidridă ftalică cu apă în prezență de catalizatori (ftalat disodic și cromic în părți egale): *randament* 85%; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid benzoic:

anhidridă ftalică	1 300 kg
catalizator	11 kg.

Capacitatea instalațiilor variază de la unități mici pînă la unități de peste 25 000 t/an. O instalație de decarboxilare directă a anhidridei ftalice în fază de vapori la acid benzoic în prezență de catalizatori (ZnO : Al_2O_3 2 : 1) cu un *randament* de 90% față de anhidrida ftalică are o capacitate de producție de 60 t/lună.

b) Prin clorurarea fotochimică a toluenului la triclorbenzen și hidroliza acestuia în prezență de clorură de zinc: *randamentul* 75—80%; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid benzoic:

triclorbenzen	1 650 kg
apă (în proces)	1 130 kg
catalizator	113 kg.

Acidul benzoic își găsește numeroase utilizări în industria alimentară ca agent de conservare în industria coloranților, a medicamentelor de sinteză, în industria maselor plastice și în cea a produselor cosmetice. Deși ultimul procedeu este mai de mult folosit, datorită impurităților reziduale de triclorbenzen acidul benzoic obținut nu poate fi utilizat în industria cosmetică, fapt care limitează extinderea acestui procedeu. De asemenea, tot datorită produselor secundare greu de eliminat, nici oxidarea catalitică directă a toluenului în fază de vapori nu a putut să capete extinderea pe care o are primul procedeu, care pornește de la anhidrida ftalică.

12. ACIDUL BORIC H_3BO_3

Prin tratarea boraxului cu acid sulfuric: *randament* 80 — 90%; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid boric:

borax	1630 kg
acid sulfuric (66°Bé)	570 kg.

Capacitatea economică de producție apare la 10 000 t/an și variază între 10 000 și 30 000 t/an, după natura și gradul de puritate al boraților naturali folosiți ca materii prime.

Utilizări e acidul boric sînt extrem de numeroase: în glazuri ceramice, sticle optice, ca antiseptic, ca agent ignifugant, în medicină etc.

13. ACIDUL CITRIC $HO-C(CH_2COOH)_2-COOH$

Prin fermentația melasei; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid citric:

melasă	3 650 kg
adaosuri nutritive	4,5—13,5 kg
acid sulfuric (95%)	6 0 kg
oxid de calciu	450 kg.

Utilizări: 40% din cantitatea de acid citric produsă este folosită în scopuri alimentare, circa 30% în industria de medicamente iar 30% în alte diferite scopuri. Capacitatea minimă economică pentru o instalație de fermentație pentru acidul citric este de 4 500 t/an.

14. ACIDUL CLORHIDRIC HCl

a) Prin tratarea clorurii de sodiu cu acid sulfuric; *randament* 98%: *consumuri specifice* pentru o tonă de acid clorhidric 32% și 570 kg sulfat de sodiu brut:

clorură de sodiu	475 kg
acid sulfuric (100%)	430 kg
cărbune	340 kg.

b) Prin sinteză din elemente; *randament* 85 — 90%: *consumuri specifice* pentru o tonă de acid clorhidric 32%:

clor	280 kg
hidrogen	9,5 kg

c) Ca subprodus în toate clorurările substitutive organice unde jumătate din clorul introdus în reacție este eliminat sub formă de acid clorhidric.

Utilizări: Acidul clorhidric este larg folosit în industria metalurgică, în cea a produselor chimice de bază, în industria textilă, în industria coloranților, a medicamentelor, în industria petrochimică și în industria produselor macromoleculare la fabricarea clorurii de vinil.

În timp ce pînă acum trei decenii prima metodă era cea care avea ponderea cea mai mare, astăzi utilizarea acidului sulfuric în tratarea sării este folosită numai în măsura în care este necesară fabricarea sulfatului de sodiu, iar metoda a doua, care duce la un produs foarte pur, este folosită numai cînd se cere un asemenea produs sau cînd industria respectivă nu dispune de suficient acid clorhidric rezidual din reacțiile de substituție organică. Deși acidul clorhidric este folosit astăzi în ramurile cele mai diferite ale industriei și este un produs de mare tonaj, în țările cu o puternică industrie chimică organică, pentru a se face economie de clor și pentru a valorifica cantitățile enorme de acid clorhidric rezidual, care totuși nu își găsesc o utilizare integrală, s-a revenit la vechiul procedeu Deacon de regenerare a clorului din acidul respectiv, procedeu care în ultimul timp se impune din ce în ce mai mult după ce a fost părăsit aproape integral timp de patru decenii.

15. ACIDUL 2—4 DICLORFENOXIACETIC (2,4—D) $Cl_2C_6H_3-O-CH_2-COOH$

Prin tratarea diclorfenolului cu acid monocloracetic în prezența hidroxidului de sodiu: *randament* 80 — 85%; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid 2,4—diclorfenoxiacetic:

2,4 diclorfenol	830 kg
acid monocloracetic	440 kg
hidroxid de sodiu	450 kg
acid clorhidric 28%	800 kg

Utilizări; atît acidul 2,4-diclorfenoxiacetic, cît şi sărurile sale cu sodiul şi trietanolamina, precum şi esterii săi cu alcoolul izopropilic şi butilic sînt folosite ca herbicide selective în agricultură şi din an în an aceste produse sînt consumate în cantităţi din ce în ce mai mari.

O instalaţie de 2,4-D cu o capacitate anuală de 600 t costă 176 000 dolari şi necesită zilnic următoarele utilităţi :

energie electrică	500 kWh
abur	11,3 t
apă	11,3 m^3

şi necesită 21 om-ore pe tona de produs finit.

O instalaţie pentru fabricarea esterului izopropilic cu o capacitate de producţie de 250 t/an costă 40 000 dolari şi necesită zilnic 300 kWh, 9 t abur, 11,3 m^3 apă, 20 om-ore pe tonă de produs finit, iar consumurile specifice pentru o tonă de ester izopropilic al acidului 2,4 diclor fenoxiacetic sînt următoarele :

acid 2,4-*D*	910 kg
alcool izopropilic	290 kg
clorură de metilen (pierderi)	23 kg
acid sulfuric.	1,8 kg.

ACIDUL FLUORHIDRIC HF

Prin tratarea fluorurii de calciu cu acid sulfuric ; *randament* 90 — 95 % ; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid fluorhidric anhidru

fluorură de calciu (98 %)	1 810 kg
acid sulfuric (99 %)	2 500 kg

Utilizări : acidul fluorhidric este folosit la fabricarea fluorurilor anorganice (de exemplu de sodiu, de stibiu), la gravatul sticlei, la alchilări în industria organică şi în ultimul timp, în cantităţi din ce în ce mai mari la fabricarea derivaţilor fluoruraţi ai olefinelor care sînt foarte mult folosiţi ca polimeri (teflonul).

În ultimul timp mari cantităţi de acid fluorhidric sînt valorificate la fabricarea superfosfaţilor din apatite. Datorită dificultăţilor de transport provocate de corozivitatea şi toxicitatea sa, cea mai mare parte din acidul fluorhidric obţinut se foloseşte pe locul de obţinere (în cazul industriei îngrăşămintelor fosfatice) sau se fabrică prin metoda expusă iniţial la locul de consum (industria de sinteză organică — care este astăzi principalul consumator).

Capacităţile de producţie pentru instalaţiile uzuale de acid fluorhidric pornind de la fluoruri, variază între 100 şi 700 t/an şi în acest caz costul investiţiilor variază între 100 şi 140 dolari pe t/ an. Instalaţiile cele mai mari ating capacităţi de producţie de pînă la 20 000 t/an şi în acest caz investiţiile şi respectiv preţul de cost al acidului fluorhidric sînt relativ mai reduse.

17. ACIDUL FORMIC HCOOH

a) Prin tratarea oxidului de carbon cu hidroxid de sodiu şi descompunerea formiatului de sodiu obţinut cu ajutorul acidului sulfuric ; *randament* faţă de hidroxidul de sodiu 90 — 95 $^0/_{00}$; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid formic 90 $^0/_{00}$:

hidroxid de sodiu	880 kg
oxid de carbon	655 kg
acid sulfuric	1 045 kg.

b) Prin tratarea alcoolului metilic cu oxid de carbon la 200°C şi la presiuni variind între 25 şi 50 at şi hidroliza acidă a formiatului de metil format.

c) Ca produs secundar la fabricarea formaldehidei prin oxidarea catalitică a metanului.

Utilizări : în industria textilă, a tăbăcăriei, la fabricarea esterilor, în fabricarea produselor peliculogene şi a răşinilor sintetice.

Mărimea şi costul instalaţiilor pentru fabricarea acidului formic depind de materiile prime de care se dispune ; astfel dacă se urmăreşte fabricarea acidului oxalic, se preferă procedeul (*a*) întrucît din formiatul de sodiu obţinut ca produs intermediar, se poate fabrica şi acidul oxalic în aceeaşi instalaţie ; iar dacă se urmăreşte valorificarea alcoolului metilic, se preferă procedeul celălalt (*b*).

18. ACIDUL FOSFORIC H_3PO_4

a) Prin reducerea rocilor fosfatice în cuptor electric în prezenţa cocsului şi a nisipului, în vederea obţinerii fosforului elementar care oxidat la pentaoxid de fosfor şi hidratat, formează acidul fosforic. *Randament* 87 — 92 % ; *consumurile specifice* pentru o tonă de acid fosforic (100 %) şi 2,05 t sgură :

roci fosfatice (27 % P_2O_5)	2 250 kg
nisip (SiO_2)	675 kg
cocs măcinat	400 kg
electrod de grafit (consum)	7,7 kg
aer (minim)	2 832 m^3
energie electrică	4 070 kWh.

Costul unei instalaţii de acid formic folosind procedeul (*a*) şi avînd o capacitate de producţie de 7 000 t/an costă 2 milioane dolari din care circa 600 000 reprezintă costul conductelor, a instrumentelor, ale aparatelor de măsură şi control, a construcţiilor industriale şi auxiliare precum şi a instalaţiilor anexe. Într-o astfel de instalaţie manopera este de 10 ore om pe tona de produs.

b) Prin reducerea rocilor fosfatice cu cocs şi nisip în furnal, în vederea obţinerii fosforului elementar care este apoi oxidat la pentaoxid de fosfor şi hidratat. *Randament* 85 — 90 % ; *consumurile specifice* pentru o tonă de acid fosforic (100 %) sînt următoarele :

roci fosfatice (27 % P_2O_5)	2 250 kg
nisip (SiO_2)	675 kg
cocs	3 170 kg
liant de brichetare	226 kg
aer	13 200 m^3.

c) Prin tratarea rocilor fosfatice cu acid sulfuric de 94 % (procedeul Dorr) ; *randament* 92 — 93 % ; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid fosforic (100 %) :

roci fosfatice (27 % P_2O_5)	2 220 kg
acid sulfuric (94 %)	1 830 kg.

Utilizări : acidul fosforic este folosit la fabricarea fosfaţilor de sodiu ,de amoniu, de calciu, a superfosfatului, în tratamentul superficial al metalelor, în industria de medicamente, în fabricarea gelatinei, la rafinarea zahărului şi în tratamentul apei.

Dintre cele trei procedee enumerate, toate de altfel utilizate, primul — cu cuptor electric — are avantajul posibilităţii de folosire a unor roci mai sărace în fosfor, dar necesită investiţii practic duble faţă de ultimul procedeu care duce la un produs diluat şi impur, acesta din urmă nefiind economic decît pentru un acid fosforic diluat (50 % P_2O_5) şi utilizat numai pentru îngrăşăminte.

Procedeul al doilea — are o tehnologie greoaie şi necesită investiţii mari ; ultimul furnal, construit în anul 1939 are o capacitate de producţie zilnică de 125 t calculat în P_2O_5

Capacităţile uzuale pentru instalaţiile folosite în procedeul pe cale umedă variază între 60 şi 180 t/zi acid fosforic (100 %) iar valoarea investiţiilor este apreciată la 40 dolari t/an, în care nu se include costul instalaţiilor de măcinare. Pentru primul procedeu, capacitatea uzuală a cuptorului electric variază între 10 şi 25 t/zi fosfor, iar costul unui asemenea cuptor variază de la 100 la 150 dolari pe t/an, în funcţie de mărimea acestuia.

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrările de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 3.07.30.

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 și 3.07.30. Administrația și Casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A.S.I.T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 071012 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, București. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei.

Nomogramă pentru calculul refluxului minim şi numărului teoretic de talere la separarea amestecurilor binare

N. FILIPESCU

Adesea, problemele de distilare pot fi simplificate la probleme de separare pînă la o anumită puritate, a numai doi componenţi, care au o volatilitate relativă constantă şi ascultă de legea lui Raoult. De obicei, întîi se fixează condiţiile limită, se determină numărul minim de talere, la reflux maxim (1) şi apoi se stabileşte refluxul minim, la un număr infinit de talere (2). Algebric, aceasta se exprimă:

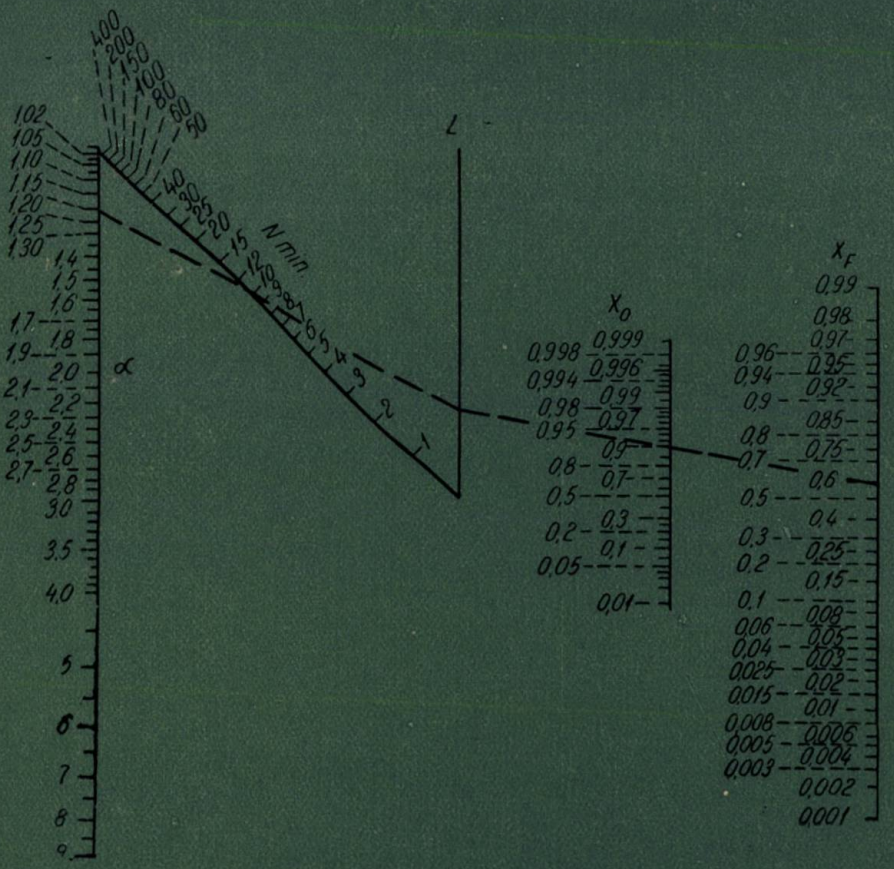
$$N_{min} = \frac{\log \frac{x_0 (1 - x_f)}{x_f (1 - x_0)}}{\log \alpha} \qquad (1)$$

$$\frac{R_{min}}{1 + R_{min}} = \frac{x_0 - \frac{\alpha x_f}{1 + (\alpha - 1) x_f}}{x_0 - x_f} \qquad (2)$$

în care:

N_{min} este numărul minim de talere teoretice, corespunzător la un reflux maxim;
R_{min} — refluxul minim, corespunzător la un număr infinit de talere teoretice;
x_f — fracţia molară de component mai volatil, în amestecul iniţial;
x_0 — fracţia molară de component mai volatil în distilat;
α — volatilitatea relativă a celor doi componenţi.

Nomograma are cele patru variabile aşezate deasupra a patru scale: două la stînga (N_{min} şi α) şi două la dreapta (x_0 şi x_f) liniei centrale (L). De obicei se cunosc două valori de o parte a liniei şi o valoare de partea cealaltă. Se unesc cele două valori din dreapta (sau din stînga) liniei centrale şi se prelungeşte dreapta pînă ce intersectează linia centrală. Unind acest punct de intersecţie cu punctul corespunzător valorii a treia de pe scala respectivă, se obţine valoarea celei de a patra variabilă la întretăierea acestei linii cu scala necunoscutei a patra.



Exemplu:

Avem: $x_f = 0{,}6$; $x_0 = 9{,}9$ şi $\alpha = 1{,}2$.

Care este valoarea numărului minim de talere teoretice?

Se unesc punctele 0,6 şi 0,9 de pe scalele x_f şi respectiv x_0 şi în prelungire, se taie linia centrală L într-un punct care la rîndul său se uneşte cu punctul corespunzător valorii 1,2 de pe scala α şi se găseşte la întretăierea cu scala N_{min}, valoarea 10.

C. 1571 Întrep. Poligrafică 3 Bucureşti R.P.R.

Lei 5

E 1446

KA

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Institut. de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
ОБМЕН - CSERE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - CMEHA

Országos Műszaki
Könyvtár
TULAJDONA

11

1957

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 11 NOIEMBRIE 1957

S U M A R

Pag.

* * *: A 40-a aniversare a Marii Revoluții Socialiste din Octombrie 683

* * *: N. N. Semenov, Laureat al Premiului Nobel pentru chimie pe anul 1956 685

L. I. Anțus, F. V. Nevolin, G. I. Nikișin și *A. D. Petrov*: Influența ramificării dodecilului în dodecilbenzensulfonați, asupra proprietăților superficial active și puterii de spălare 686

I. V. Nicolescu și *A. Popescu*: Contribuții la studiul mecanismului catalizei heterogene (Nota I.) 688

I. C. Firoiu: Contribuții ale oamenilor de știință ruși și sovietici în dezvoltarea electrochimiei 691

S. Polop și *S. Lupan*: Obținerea sărurilor de potasiu și a clincherului de ciment Portland din roci indigene 694

I. Harali, R. Schip și *E. Leonte*: Lanolina pură 703

A. S. Banciu: Aspecte economice ale chimizării petrolului 709

LABORATOR

E. Popper, L. Popa, V. Junie și *L. Roman*: O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea cadmiului 714

C. Manoliu: Eriocromcianina ca indicator în chelatometrie 716

NOTE 718

CRONICĂ 725

DOCUMENTARE 730

NOTE ECONOMICE ȘI INDUSTRIALE MONDIALE 735

RECENZII 738

INDICI TEHNICO-ECONOMICI 741

★

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **St. Lupan,** redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu** —laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuș**— laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu,** acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu** —laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

СОДЕРЖАНИЕ

* * * 40-я годовщина Великой Октябрьской Социалистической Революции . . 683
* * * : Н. Н. Семенов, лауреат Нобелевской премии по химии за 1956 год . . 685
Л. И. Анцус, Ф. В. Неволин, Г. И. Никишин и *А. Д. Петров:* Влияние разветвленности додецила в додецилбензолсульфонатах на поверхностноактивные свойства и моющую эффективность . . 686
И. В. Николеску и *А. Попеску:* К вопросу исследования механизма гетерогенного катализа (заметка I) . . . 688
И. К. Фирою: Вклад русских и советских ученых в дело развития электрохимии 691
П. Потоп и *С. Лупан:* Получение калийных солей и портландского клинкера из местных пород 694
И. Харати, Р. Скип и *Е. Леонте:* Чистый ланолин 703
А. С. Банчу: Технико-экономический аспект химизации нефти 709
ЛАБОРАТОРИЯ
Е. Поппер, Л. Попа, В. Юние и *Л. Роман:* Новый скоростной гравиметрический метод определения кадмия . . . 714
К. Манолиу: Эриохромцианин как индикатор для келатометрии 716
ЗАМЕТКИ 718
ХРОНИКА 725
ДОКУМЕНТАЦИЯ 730
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 735
РЕЦЕНЗИИ 738
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ 741

SOMMAIRE

* * * : Le 40 ème anniversaire de la Grande Révolution Socialiste d'Octobre 683
* * * : N. N. Semenov, lauréat du Prix Nobel pour Chimie 1956 685
L. I. Anţus, F. V. Nevolin, G. I. Nikişin et *A. D. Petrov* : L'influence de la ramification du dodécyle dans les dodécylebenzolsulphonates sur les propriétés tensioactives et le pouvoir détèrgent 686
I. V. Nicolescu et *A. Popescu* : Contributions a l'étude du mécanisme de la catalyse hétérogène (I-ère note) 688
I. C. Firoiu : La contribution des hommes de science russes et soviétiques au développement de l'éléctrochimie 691
P. Potop et *S. Lupan* : L'obtention des sels de potassium et du clinker Portland à partir des minérais indigènes 694
I. Harati, R. Schip et *E. Leonte* : La lanoline pure 703
A. S. Banciu : Aspects économiques de la pétrochimie 709
LABORATOIRE
E. Popper, L. Popa, V. Iunie et *L. Roman* : Une nouvelle méthode gravimétrique rapide pour le dosage du cadmium 714
C. Manoliu : Eriocromcyanine comme indicateur dans la chélatométrie 716
NOTICES 718
CRONIQUE 725
DOCUMENTATION 730
NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 735
RÉCENSIONS 738
INDEXES TECHNICO-ÉCONOMIQUES . . 741

INHALTSVERZEICHNIS

* * * : Der 40te Jahrestag der Grossen Sozialistischen Oktoberrevolution 683
* * * : N. N. Semenov : Nobelpreisträger für Chemie 1956 685
L. I. Anţus, F. V. Nevolin, G. I. Nikişin und *A. D. Petrov* : Der Einfluss der Verzweigung des Dodezils in Dodezilbenzolsulphonaten auf die oberflächenaktiven Eigenschaften und auf das Reinigungsvermögen 686
I. V. Nicolescu und A. Popescu : Beiträge zum Studium des Mechanismus der heterogenen Katalyse (Ite Note). 688
I. C. Firoiu : Der Beitrag der russischen und sowjetischen Wissenschaftler zur Entwicklung der Elektrochemie 691
P. Potop und *S. Lupan* : Die Herstellung von Kaliumsalzen und Portlandzementklinker aus indigenischen Erzen. 694
I. Harati, E. Schip und *E. Leonte* : Reines Lanolin 703
A. S. Banciu : Wirtschaftliche Aussichten der Petrochemie 709
LABORATORIUM
E. Popper, L. Popa, V. Iunie und *L. Roman* : Eine neue gravimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Cadmium 714
C. Manoliu : Eriochromcyanin als Indikator in der Chelatometrie 716
NOTIZEN 718
CHRONIK 725
DOKUMENTATION 730
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT . . . 735
REZENSIONEN. 738
TECHNISCH-ÖKONOMISCHE KENNZIFFERN 741

SUMMARY

* * * : The 40th anniversary of the Great Socialist October Revolution 683
* * * : N. N. Semenov — Nobel price laureate for Chemistry 1956. 685
L. I. Anţus, F. V. Nevolin, G. I. Nikişin and *A. D. Petrov* : The influence of ramification of the dodecyl in dodecylbenzolsulphonates on the surface-active properties and detersive efficience 686
I. V. Nicolescu and *A. Popescu* : Contributions to the study of the mechanism of heterogenous catalysis (Irst note) 688
I. C. Firoiu : The contribution of the russian and soviet scientists to the development of electrochemistry 691
P. Potop and *S. Lupan* : Obtention of potassium salts and Portland clinker from indigenous rocks 694
I. Harati, R. Schip and *E. Leonte* : Pure lanoline 703
A. S. Banciu : Economic aspects of the petroleum chemistry 709
LABORATORY
E. Popper, L. Popa, V. Iunie and *L. Roman* : A new rapid gravimetric method for the determination of cadmium 714
C. Manoliu : Eriocromcyanine as indicator in the chelatometry 716
NOTES 718
CHRONICAL 725
DOCUMENTATION 730
ECONOMIC AND INDUSTRIAL REPORTS FROM THE WHOLE WORLD 735
REVIEWS 738
TECHNICAL-ECONOMIC INDEXES 741

Л. И. Анцус, Ф. В. Неволин, Г. И. Никишин и А. Д. Петров: **Влияние разветвленности додецила в додецилбензолсульфонатах на поверхностноактивные свойства и моющую эффективность.**

Изучены додецил-бензолсульфонаты с различной степенью разветвленностью додецилового цепи (синтезированной из пропилена над $ZnCl_2$ и H_3PO_4) и установлено, что препараты характеризируются примерно равным поверхностным натяжением, причем препарат с более разветвленной цепью отличается более высоким пенообразованием и моющей эффективностью.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
661.185:547.268.15

И. В. Николеску и А. Попеску: **К вопросу исследования механизма гетерогенного катализа (заметка I).**

Исходя из выводов современных теорий, обсуждается ряд экспериментальных данных авторов, полученных при исследовании процесса ароматизации н-гептана, циклогексана и метилциклогексана на различных катализаторах.

Исследовались два типа катализаторов: а) $Ni\text{-}Al_2O_3$ с 5,4—36,6% Ni; б) $Ni\text{-}Al_2O_3\text{-}Pt$, с тем же количеством Ni и добавкой 0,2% Pt.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
541.128:547.217.1:547.592.1

П. Потоп и С. Лупан: **Получение калийных солей и портландского клинкера из местных пород.**

С целью использования калийных пород авторы разработали способ заключающийся в улетучивании KCl при обжиге смеси полевого шпата или глауконитового песка при 1300° С с добавкой $CaCl_2$. К смеси прибавлялось определенное количество CO_3Ca, в целях улучшения состава портландского клинкера.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
661.311.2:666.942.4/7

И. Харати, Р. Скип и Е. Леонте: **Чистый ланолин.**

Разработан новый способ отделения и очистки ланолина. Способ основан лишь на физических процессах, представленных тремя фазами: I — Адсорбция на инертной основе сырого ланолина из вод применяемых при промывке шерсти; II — Десорбция ланолина из полученного адсорбата; III — очистка сырого ланолина хроматографическим отделением на окиси алюминия.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
665.238:541.183

С. А. Ванчу: **Технико-экономический аспект химизации нефти.**

В статье рассматривается технико-экономическое положение данного вопроса в связи с значительными превращениями, происшедшими в химической промышленности, благодаря химизации нефти и появлению ряда химических продуктов, прежде вырабатывавшихся из других видов сырья. Далее делается обзор производства ряда не существовавших в прошлом химикатов и материалов, применяемых ныне в важнейших промышленных отраслях.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
665.5:66.02

Е. Поппер, Л. Попа, В. Юние и Л. Роман: **Новый скоростной гравиметрический метод определения кадмия.**

Авторы предлагают новый скоростной макро- и полумикрогравиметрический метод определения кадмия. Кадмий осаждается в нейтральной среде монофенилгидразодикарбонтиоамидом, в спиртных растворах при подогревании. Получаемый осадок фильтруется через фильтровальный тигель, промывается спиртом и эфиром, высушивается и взвешивается. При этом получены точные результаты, величина абсолютных ошибок лежит в пределах от +0,3% и —0,2%. Для одного определения необходимо не более двух часов.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie
546.48:545.1

К. Манолиу: **Эриохромцианин как индикатор при келатометрии.**

Описывается применение красителя эриохромцианина как индикатора для келатометрии, благодаря которому увеличивается диапазон индикаторов применяемых при этом новом, современном способе волюметрического анализа. Эриохромцианин может заместить черный эриохром Т при определении магния в присутствии кальция, а также может быть использован для определения ионов Cu^{2+} и Fe^{2++}. При этом получаются весьма точные результаты. Отмечается, что техника работы является весьма простой.

Revista de Chimie, VIII, (1257) nr. 11 (noiembrie)
545.547.832.1

L. I. Antus, F. V. Nevolin, G. I. Nikisin et A. D. Petrov: **L'influence de la ramification du dodecyle dans les dodecylbenzolsulphonates sur les propriétés tensioactives et le pouvoir détèrgent.**

On a étudié les dodécylbenzolsuphonates avec divers degrés de ramification de la chaine dodécylique (sinthétisée à partir du propylène sur $ZnCl_2$ et H_3PO_4). Les auteurs ont établi que les produits se caractérisent par une tension superficielle presque égale, mais le produit avec la chaine plus ramifiée se distingue par un écumage et un pouvoir détèrgent élevé.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
661.185:547.286.15

I. V. Nicolescu et A. Popescu: **Contributions à l'étude de méchanisme de la catalyse hétérogène (I-ère note).**

Considérant les conclusions des théories modernes de la catalyse hétérogène, les auteurs présentent l'interprétation d'une série de données expérimentales, obtenues dans l'étude des processus d'aromatisation du *n*-heptane, du cyclohexane et du méthylcyclohexane, sur divers catalyseurs.

On a utilisé deux types de catalyseurs : *a*) $Ni\text{-}Al_2O_3$ avec 5,4 % a 36,6 % Ni ; *b*) $Ni\text{-}Al_2O_3\text{-}Pt$, ayant les mêmes pourcentages de Ni, en ajoutant 0,2 % Pt.

Revista de Chimie, VIII, (1947) nr. 11 (noiembrie)
541.128:547.217.1:547.592.1

P. Potop şi S. Lupan: **L'obtention des sels de potassium et de clinker Portland à partir des minerais indigènes.**

En essayant de valorifier les contenus de potassium des minerais indigènes, les auteurs ont élaboré un procédé qui consiste en volatilisation du KCl par calcination d'un mélange de feldspates ou sable glauconitique à 1 300°C, en présence de $CaCl_2$. On a ajouté du $CaCO_3$ pour obtenir une composition de clinker de ciment.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
661.311.2:666.942.4/7

I. Harati, R. Schip et E. Leonte: **Lanoline pure.**

Les auteurs donnent un nouveau procédé d'obtention et de purification de la lanoline, basé exclusivement sur des méthodes physiques de séparation, qui comporte trois étapes : I. Adsorbtion de la lanoline impure, provenant des eaux de lavage de la laine, sur nn support inerte ; II. Désorbtion de la lanoline de l'absorbate ainsi obtenu ; III. Purification de la lanoline par séparation chromatographique sur oxide d'aluminium.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
665.238:541.183

A. S. Banciu: **Aspects écononiques de la pétrochimie.**

L'auteur présente quelqes aspects technico-économiques, provenant de la transformation profonde survenue dans l'industrie chimique à la suite du développement de la pétrochimie. On note l'apparition de nouveaux produits chimiques, obtenus autrefois à partir d'autres matières premières, ainsi que des matériaux nouveaux avec d'importantes utilisations pratiques.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
665.5:66.02

E. Popper, L. Popa, V. Iunie et L. Roman: **Une nouvelle méthode gravimètrique rapide pour le dosage du cadmium.**

On précipite le cadmium à chaud dans un medium neutre en solution alcoolique avec la monophenylhydrazodicarbothyamide. Le précipité este filtré, lavé avec de l'alcool et de l'ether, puis séché et pesé. Les résultats sont précis, l'erreur absolue varie entre + 0,3 % et — 0,2 %. La durée d'une determination ne dépasse pas deux heures.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
546.48:545.1

G. Manoliu: **L'ériochromcyanine comme indicateur en chélatometrie.**

L'ériochromcyanine este utilisée comme indicateur en chélatométrie, cette nouvelle méthode d'analyse volumétrique moderne. Elle peut substituer l'ériochrome T dans le dosage du magnésium, du magnésium en présence du calcium, du Cu^{2+}, Fe^{3+}. Les résultats obtenus sont précis et la technique opératoire très simple.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
545:547.832.1

L. I. Antuș, F. V. Nevolin G. I. Nikișin and A. D. Petrov: **The influence of ramification of the dodecyl in dodecylbenzolsulphonates on the surface-active properties and detersive efficiency.**

Dodecylbenzolsulphonates with various ramification degrees of the dodecyl chain (sinthetized from propylene on $ZnCl_2$ and H_3PO_4) were studied and the authors established that the products have an approximately equal surface-tension, but the product with a more ramificated chain posesses a higher foam performance and detersive efficiency.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
661.185:547.268.15

I. V. Nicolescu and A. Popescu: **Contributions to the mechanisme of the heterogene catalysis (1st note).**

Based on the conclusions of the modern theories of the heterogene catalysis, the authors give an interpretation to some experimental results, obtained by studying the process of aromatisation of *n*-heptan, cyclohexan and methylcyclohexan on various catalysts. Two types of catalysts were studied : *a*) $Ni\text{-}Al_2O_3$ with 5,4-36,6 % Ni, and *b*) $Ni\text{-}Al_2O_3\text{-}Pt$ with the same amount of Ni and 0,2 % Pt.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
541.128:547.217.1:547.592.1

P. Potop and S. Lupan: **Obtention of potassium salts and Portland clinker from indigenous roeks.**

In order to utilise the potassium contents of indigenous minerals, the authors present a process, in which volatilisation of KCl is carried out by rosting a mixture of feldspates or glauconitic sands at 1 300°C in presence of $CaCl_2$. $CaCO_3$ was added to the mixture in order to obtain a cement clinker.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
661.311 2:666.942.4/7

I. Harati, R. Schip and E. Leonte: **Pure lanoline.**

A new method for the obtention and purification of lanolire, based only on physical separation methods is described. The three stadies are : I. Adsorbtion of crude lanoline from the wool washing water on an inert material : II. Desorbtion of the lanoline from the so obtained adsorbate ; III. Purification of the crude lanoline by chromatographic separation on aluminium oxide.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
665.238:541.183

A. S. Bănciu: **Economic aspects of the petroleum chemistry.**

The author gives a study on some technical-economical aspects, related to the transformations accompanying the appearance of the petroleum chemistry. New chemical products appeared which have been produced from other raw materials, as well as chemicals with important uses, earlier completely unknown.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
665.5:66.02

E. Popper, L. Popa, V. Iunie and L. Roman: **A new gravimetric rapid method for the determination of cadmium.**

The cadmium is precipitated hot in neutral medium with monophenylhydrazodithyocarbonthyamide from alcoolic solutions. The precipitate is filtered, washed with alcohol and ether, dried and weighed. The results are precise, the absolute error varying between + 0,3 and −0,2 %. The duration of one determination is of two hours.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
546.48:545.1

C. Manoliu: **Erioehromeyanine as indicator in the chelatometry.**

The dye erichromcyanine was utilised like indicator in the modern volumetric analytical method — the chelatometry. The new indicator substitutes eriochrome T in the determination of magnesium, magnesium in presence of calcium, Cu^{2+} and Fe^{3+}. The results are precise and the practical realisation of the analysis a very simple one.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
545:547.832.1

L. I. Antus, F. V. Nevolin, G. I. Nikişin und A. D. Petrov: **Der Einfluss der Verzweigung des Dodecyls in Dodecylbenzolsulphonaten auf die oberflächen-aktiven Eigenschaften und auf das Reinigungsvermögen.**

Es wurden Dodecylbenzolsulphonate (aus Propylän über $ZnCl_2$ und H_3PO_4 synthetisiert) mit verschiedenen Verzweigungsgraden untersucht. Man stellte fest, dass die Präparate ungefähr die gleiche Oberflächenspannung aufweisen, dass aber das Präparat mit grösseren Verzweigungsgraden sich durch bessere Schaumwirkung und höheres Reinigungsvermögen auszeichnet.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
661.185:547.268.15

I. V. Nicolescu und A. Popescu: **Beitrag zum Studium des Mechanismus der heterogenen Katalyse (I).**

Auf Grund der Schlussfolgerungen der modernen Theorien der heterogenen Katalyse, werden einige, im Laufe des Studiums der Aromatisierung von *n*-Heptan, Cyclohexan und Methylcyclohexan erzielte Versuchsergebnisse erläutert.

Die Verfasser haben zweierlei Typen von Katalysatoren angewendet, und zwar: *a*) $Ni\text{-}Al_2O_3$ mit 5,4—36,6 % Ni, und *b*) $Ni\text{-}Al_2O_3$-Pt mit demselben Ni-Gehalt und 0.2 % Pt.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
541.128:547.217.1:547.592.1

P. Potop und S. Lupan: **Die Herstellung von Kalisalzen und Portlandzementklinker aus inländischen Erzen.**

Zwecks Verwertung von inländischen kalihaltigen Erzen arbeiteten die Autoren ein Verfahren aus, in welchem sich das Kaliumchlorid durch Kalzinieren eines Gemisches von Feldspat oder Glaukonitsand bei 1300°C in Gegenwart von $CaCl_2$ verflüchtigt. Dem Gemisch wird die nötige Menge $CaCO_3$ zugesetzt, um einen Zementklinker zu bilden.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
661.311.2:666.942.4/7

I. Harati, R. Schip und E. Leonte: **Reines Lanolin.**

Es wird ein neues Verfahren zur Gewinnung und Reinigung von Lanolin beschrieben, das nur auf physikalischen Trennungsmethoden beruht. Die Phasen des Verfahrens sind folgende: I. Adsorbtion des Rohlanolins aus den Waschwässern der Wolle auf ein inertes Grundmaterial; II. Desorbtion des Lanolins von dem so erhaltenen Adsorbat; III. Reinigung des Rohlanolins durch chromatographische Trennung über Aluminiumoxyd.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
665-238:541.183

A. S. Banciu: **Wirtschaftliche Aussichten der Petrochemie.**

Das Studium befasst sich mit einigen technisch-wirtschaftlichen Aussichten deren Erscheinung auf die tiefe Veränderung in der chemischen Industrie mit der Einführung der Chemisierung des Erdöls zurückzuführen sind. Dadurch erschienen neue chemische Produkte, die früher aus anderen Rohstoffen gewonnen wurden, sowie auch Chemikalien und andere Präparate mit wichtigen Anwendungen, die früher unbekannt waren.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
665.5:66.02

E. Popper, L. Popa, V. Iunie und L. Roman: **Eine neue gravimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Cadmium.**

Das Cadmium wird in neutralem Medium mit Monophenylhydrazodithiocarbonthiamyd in alkoholischer Lösung unter Erwärmung zum Niederschlag gebracht. Der Niederschlag wird durch Filtriertigel abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Ergebnisse sint präzis, die absoluten Fehler liegen zwischen + 0,3 % und — 0,2 %. Die Dauer einer Bestimmung übersteigt nicht zwei Stunden.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
546.48:545.1

C. Manoliu: **Eriochromcyanin als Indikator in der Chelatometrie.**

Der Verfasser weist auf die Verwendung des Farbstoffs Eriochromcyanin als Indikator in der Chelatometrie, dieser modernen volumetrischen Bestimmungsmethode hin. Der neue Indikator kann Eriochrom T bei der Bestimmung von Magnesium, Magnesium in Gegenwart von Calcium, Cu^{2+}, Fe^{3+} ersetzen. Die Ergebnisse sind präzis und die praktische Durchführung der Analysen sehr einfach.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 11 (noiembrie)
545:547.832.1

A. E. ARBUZOV

LA 11 septembrie 1957 a împlinit 80 de ani unul din cei mai cunoscuți chimiști organicieni sovietici, academicianul Alexandr Erminingheldovici Arbuzov.

Născut în satul Arbuzov-Baran din guvernămîntul Cazan A.E. Arbuzov a urmat gimnaziul clasic și apoi facultatea de fizică și matematică din Cazan, pe care a absolvit-o în 1900. În acest timp, funcția de profesor de chimie al Universității din Cazan a îndeplinit-o A.M. Zaițev, creatorul școlii de chimiști care îi poartă numele și care reprezintă de fapt o continuare a școlii lui Butlerov. În laboratorul acestui eminent profesor, A.E. Arbuzov, încă student, a terminat prima lui lucrare științifică: „Despre metil-alilfenil-carbinol", pe care a publicat-o apoi în 1901 în „Revista Societății Ruse de Chimie". În această lucrare, tînărul Arbuzov a folosit pentru întîia dată în sinteza organică, compușii organici ai zincului, substanțe studiate ndeaproape de Zaițev.

După terminarea universității, A.E. Arbuzov este recomandat de profesorul F.M. Flavițchi ca asistent la catedra de chimie organică și la cea de analize agro-chimice la Institutul de Agricultură și Științe Forestiere din Novaia Alexandria. Aici el îmbină o vastă activitate pedagogică cu o intensă muncă științifică. În deosebi se simte atras de problema structurii acidului fosforos și derivaților săi organici. Astfel, în 1902 el susține prima lui lucrare asupra acestui subiect: „Despre compușii sărurilor semihalogene ale cuprului cu esterii acidului fosforos" pentru ca în 1905 să susțină teza de „Magister" la Universitatea din Cazan cu tema: „Despre structura acidului fosforos și a derivaților săi". După spusele academicianului A.N. Nesmeianov în această lucrare „A.E. Arbuzov a obținut pentru prima dată în stare pură esterii acidului fosforos, a descoperit fenomenul izomerizărilor catalitice și esterii acizilor alchil-fosforici, găsind o reacție specială pentru compușii fosforului trivalent, pentru obținerea compușilor complecși cu sărurile halogenate ale monoxidului de cupru".

Pentru această lucrare, Arbuzov a fost distins cu premiul Zinin și Voscresenschi de către Societatea Rusă de Fizică și Chimie.

Scurt timp după aceea, A.E. Arbuzov este numit profesor de chimie organică și analize agro-chimice la Institutul de Agricultură și Științe Forestiere din Novaia Alexandria, funcție pe care o menține pînă în 1911, cînd este numit profesor de chimie organică al Universității din Cazan, loc rămas vacant prin moartea lui A.M. Zaițev. În acest timp continuă cercetările sale în legătură cu compușii organici ai fosforului. Fenomenul descoperit de el, al transformării esterilor acizilor fosforului trivalent, sub influența halogenialchililor, în esteri ai acizilor fosforului pentavalent, formează subiectul tezei sale de doctorat: "Despre fenomenele catalizei în domeniul transformărilor unor compuși ai fosforului" pe care o susține în 1914 la Universitatea din Cazan.

Lucrările lui A.E. Arbuzov în chimia compușilor organo-fosforici sînt deosebit de interesante și importante, atît prin valoarea lor proprie, cît și prin perspectivele ce le-au deschis și le deschid cercetărilor din acest domeniu. El a studiat proprietățile fizice a multor compuși organici ai fosforului, ca de exemplu refracția moleculară și volumul lor molecular, reacțiile derivaților metalici ai esterilor dialchilici ai acidului aceto-fosforic, a elaborat metode de sinteză compușilor organo-fosforici, s-a ocupat cu studiul obținerii unor compuși organici cu atom de fosfor asimetric, etc. Cercetările făcute de el l-au dus între altele, la studierea, în mod special a fenomenului de tautomeri, cum și la găsirea unei metode noi de obținere a radicalilor liberi.

Deși cercetările din domeniul compușilor organo-fosforici reprezintă o preocupare de seamă și permanentă a eminentului savant sovietic, iar contribuțiile lui în acest domeniu al chimiei organice au o deosebită valoare, ele nu reprezintă singurele preocupări ale lui A.E. Arbuzov. Astfel, concomitent cu studiul compușilor organo-fosforici, el se ocupă îndeaproape cu studiul esterilor organici ai acidului sulfuros, apoi de probleme din chimia indolului etc. Trebuie marcate cercetările lui asupra catalizei acide a acetalilor; el a stabilit și rolul clorurii de zinc drept catalizator în reacția lui Fischer aducînd astfel o modificare rațională a acestei metode, care a devenit un procedeu de obținere a nitrililor din seria alifatică.

Arbuzov a dat de asemenea o deosebită atenție chimiei terpenelor și rășinilor de conifere. Lui i se datorește o metodă nouă de uscare a rășinilor vegetale, care permite obținerea rășinei într-o formă cît mai puțin alterată. Cercetările lui de separare a terpenelor din Rusia, în vederea studierii compoziției și proprietăților lor, sînt remarcabile pentru cunoașterea bogățiilor țării sale.

Un aport interesant a adus Arbuzov și în tehnologia chimică a sintezei organice. Sub conducerea sa a fost construită la Cazan o stație experimentală care prepară produse pe bază de acid salicilic, obținut din benzen de petrol, în loc de cel din cărbune. De asemenea a luat parte activă la crearea unei uzine pentru fabricația de nigrosină hidrosolubilă, necesară industriei pielăriei. Metoda elaborată de el pentru obținerea furfurolului din deșeuri agricole (paie, pleavă) merită toată atenția.

Un interes deosebit a prezentat pentru A.E. Arbuzov istoria chimiei ruse. El a adunat valoroase documente și materiale în legătură cu viața și activitatea chimiștilor ruși, nu numai ai celor care făceau parte din școala chimiștilor din Cazan, ci și din alte școli de chimie. Cartea lui „Studiu scurt al dezvoltării chimiei organice din Rusia", scrisă la Cazan în 1947, are drept scop „de a prezenta cititorului pe cei mai de seamă reprezentanți ai chimiei organice din era anterioară revoluției și, în parte, și pe cei din perioada sovietică, urmărind pe cît cu putință să dea, dacă nu o imagine completă, cel puțin una parțială a formării și dezvoltării centrelor științifice de chimie organică și a nașterii celor mai importante școli rusești de chimie organică" (din „Cuvîntul Inainte").

În anul 1942, sub redacția lui A.E. Arbuzov a fost editată pentru prima dată monografia lui V. Pletz cu privire la compușii organici ai fosforului, singura carte în aceea vreme în literatura chimică mondială.

În anul 1945, A.E. Arbuzov a fost ales ca președinte al filialei din Cazan a Academiei de Științe U.R.S.S. În jurul lui s-au adunat numeroși elevi și colaboratori, între care trebuie menționat în primul rînd fiul său, B.A. Arbuzov și el profesor de chimie organică la Universitatea din Cazan, care duc mai departe faima școlii de chimie din Cazan.

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII NR. 11 NOIEMBRIE 1957

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

A 40-A ANIVERSARE A MARII REVOLUȚII SOCIALISTE DIN OCTOMBRIE

Clasa muncitoare din toate țările lumii, întreaga omenire progresistă sărbătoresc împlinirea a 4 decenii de la Marea Revoluție Socialistă din Octombrie, eveniment de cea mai mare importanță în istoria mondială. Revoluția din Octombrie a constituit un moment de cotitură în istoria lumii, ea vestind începutul unei ere noi, era prăbușirii capitalismului, a desființării exploatării omului de către om, era eliberării sociale și naționale a popoarelor.

În decursul celor 40 de ani care au trecut de la victoria Marii Revoluții Socialiste din Octombrie, un termen istoric destul de scurt, Uniunea Sovietică, o țară altădată înapoiată, s-a transformat într-o mare putere socialistă, cu o industrie puternică și o agricultură socialistă mecanizată, într-o țară în care știința și cultura sînt în plină înflorire.

Faptul istoric al transformării U.R.S.S. într-o mare putere industrială este oglindit cu claritate de producția industrială care va fi în 1960 de 5,3 ori mai mare decît în 1940 și de 45 ori mai mare decît în 1913.

Ritmul de creștere al industriei sovietice demonstrează întregii lumi puterea și trăinicia orînduirii socialiste, superioritatea sa incontenstabilă asupra orînduirii capitaliste. În 1956 U.R.S.S. a produs de 10 ori mai mult oțel decît în 1929, în timp ce în S.U.A. producția de oțel a crescut în această perioadă de 1,8 ori în total. Extracția de petrol a sporit în U.R.S.S. în aceeași perioadă de 60 de ori, iar în S. U. A. de 5,2 ori. Producția de energie electrică a crescut în Uniunea Sovietică în mod corespunzător de 31 de ori, iar în S.U.A. de 6 ori.

Superioritatea sistemului economic socialist față de sistemul economic capitalist devine an de an tot mai simțitoare, tot mai evidentă.

Inainte de Revoluția din Octombrie nu se putea vorbi de o industrie chimică a Rusiei. Ea a fost creată în anii puterii sovietice. Au fost construite combinatele chimice de la Stalinogorsk, Borozniki, Dboprodzorjinski, Iaroslavi și altele. De asemenea, a fost creată o puternică industrie cocso-chimică, producție de cauciuc sintetic, coloranți sintetici, mase plastice etc.

În anii de după război, au fost lărgite mult ramurile existente ale industriei chimice și create altele noi. In 1955 producția industriei chimice a crescut de două ori în comparație cu anul 1950 și de patru ori în comparație cu 1940.

In cursul celui de al VI-lea plan cincinal vor fi construite noi întreprinderi chimice. Industria chimică va lua o dezvoltare deosebită în regiunile răsăritene ale țării, precum și în republicile în care această ramură încă nu este suficient de dezvoltată.

Tot în al VI-lea cincinal va fi lărgită cu mult producția de spirturi sintetice, acetonă și alte produse chimice din gaze de sondă și gaze naturale. De asemenea, se va da o mare amploare fabricării țesăturilor din fibre artificiale și sintetice.

In agricultura sovietică au fost valorificate peste 35 de milioane hectare de pămînturi virgine și înțelenite ceea ce înseamnă o suprafață ce depășește aproape de 1,7 ori suprafețele însămînțate cu culturi cerialiere din Marea Britanie, Italia și Franța, luate laolaltă. Desigur că numai un stat socialist cu o agricultură socialistă ar fi putut să rezolve într-un timp scurt o asemenea sarcină gigantică.

Creșterea continuă a nivelului de viață și cultural al oamenilor sovietici a înregistrat de asemenea succese deosebite. In 1956—1960 vor fi construite case de locuit cu o suprafață totală de 205 milioane m², ceea ce înseamnă că în medie la fiecare 20 de minute, va fi dată în folosință o clădire cu 4 etaje și cu 40-50 apartamente.

In ajunul Marii Revoluții Socialiste din Octombrie, 75% din populația Rusiei a fost analfabetă. Astăzi în diferite forme de învățămînt sînt încadrate peste 50 de milioane persoane. Numărul studenților care frecventează instituțiile de învățămînt superior din U.R.S.S. se ridică la aproape 2 milioane, de peste 2 ori mai mult decît toate țările capitaliste din Europa la un loc.

Experiența în producție, tehnică-științifică și practică a oamenilor muncii sovietici a crescut foarte mult. In economia națională a Uniunii Sovietice lucrează în prezent peste 6 milioane de specialiști cu studii superioare și studii medii speciale, în timp ce în 1913 numărul acestor

specialiști era mai mic de 200 de mii. În Institutele de Invățămînt superior, în Institutele științifice lucrează în prezent 24 000 de lucrători științifici, aproape de 24 de ori mai mult decît în timpul țarismului.

Știința sovietică a adus o mare contribuție la progresul tehnic al omenirii. Incepînd din 1954, în Uniunea Sovietică funcționează prima centrală atomo-electrică din lume, și în prezent se construiesc noi centrale atomo-electrice. A fost construit sincrofazotronul — cel mai puternic accelerator de particole din lume. Crearea rachetelor balistice intercontinentale și a mijloacelor care asigură lansarea lor constituie unul dintre cele mai mari succese ale științei și tehnicii sovietice. Lansarea cu succes de către Uniunea Sovietică a primului satelit artificial al pămîntului, înseamnă o contribuție extrem de importantă la tezaurul științei și culturii mondiale. Rezolvarea acestei probleme deschide perspective nebănuite științei și tehnicii moderne și dovedește odată mai mult excepționala capacitate de creație a oamenilor de știință și tehnicienilor sovietici.

Uriașa forță a socialismului, superioritatea lui asupra capitalismului se manifestă în dezvoltarea impetuoasă a economiei naționale, în îmbunătățirea continuă a bunăstării materiale și în ridicarea nivelului cultural al poporului sovietic.

Ideile marxism-leninismului care au triumfat acum 40 de ani în Uniunea Sovietică au ridicat la luptă toate popoarele lumii.

Pășind pe calea luminoasă deschisă de Revoluția din Octombrie, numeroase popoare din Europa și Asia, sub conducerea partidelor comuniste și muncitorești, au răsturnat puterea claselor exploatatoare și construiesc victorios socialismul. Sistemul mondial al socialismului în frunte cu Uniunea Sovietică, crește și se consolidează neîncetat constituind cea mai mare cucerire istorică a popoarelor după Revoluția din Octombrie. Unitatea țărilor socialiste, legate prin comunitatea țelului și a intereselor lor fundamentale, reprezintă chezășia principală a securității independenței acestor popoare, factor hotărîtor al apărării păcii, către care năzuiesc popoarele lumii.

Marea Revoluție Socialistă din Octombrie a constituit și izvorul unei uriașe influențe asupra poporului romîn. In focul marilor lupte de clasă din Romînia anilor 1918—1919—1920, în focul avîntului revoluționar produs în țara noastră de victoria Marii Revoluții Socialiste din Octombrie, s-a făurit Partidul Comunist Romîn. În anii regimului burghezo—moșieresc, exemplul măreț al Uniunii Sovietice a însuflețit clasa muncitoare, partea cea mai înaintată a poporului romîn, în lupta sa revoluționară pentru eliberarea națională și socială. Partidul a chemat neîncetat poporul muncitor să lupte pentru prietenie cu U.R.S.S., împotriva pregătirii războiului criminal antisovietic, arătîndu-i că apărînd Uniunea Sovietică, apără interesele sale vitale.

Victoria Armatei Sovietice împotriva fascismului în cel de-al II-lea război mondial și ofensiva ei eliberatoare de pe teritoriul țării noastre au creat condiții prielnice pentruca poporul nostru să-și ia soarta în propriile mîini, să doboare dictatura fascistă, să înfrîngă împotrivirea burgheziei și moșierimii și să instaureze puterea democrat populară, formă a dictaturii proletariatului.

In anii puterii populare, cu sprijinul neprecupețit al marii Uniuni Sovietice, țara noastră a făcut progrese pe care nu le-a realizat de-a lungul deceniilor de robie capitalistă. A fost creată o industrie puternică în plină dezvoltare, chezășia progresului întregii producții, întregii economii naționale. S-au obținut progrese însemnate în creșterea producției agricole, ridicarea nivelului tehnic și transformarea socialistă a agriculturii. Infloresc știința, literatura, arta, învățămîntul.

Industria noastră chimică, care înainte de eliberare era aproape inexistentă, își datorește succesele în mare parte ajutorului sovietic frățesc. Livrările de utilaje, livrările de materii prime, de proiecte de instalații, utilaje, de combinate și fabrici, consultațiile și documentațiile tehnice, specializările numeroșilor tehnicieni chimiști în Uniunea Sovietică, literatura tehnică sovietică au constituit prețioase contribuții în crearea și dezvoltarea unei puternice industrii chimice în țara noastră.

Colaborarea frățească multilaterală dintre țara noastră și Uniunea Sovietică și ajutorul permanent acordat de aceasta patriei noastre, ca și colaborarea frățească cu celelalte țări socialiste înseamnă pentru poporul nostru o condiție hotărîtoare pentru dezvoltarea continuă a economiei, culturii, pentru apărarea și întărirea independenței de stat.

Sărbătorirea celei de a 40-a aniversări a Marii Revoluții Socialiste din Octombrie s-a împletit în acest an cu tradiționala sărbătoare a poporului nostru, Luna Prieteniei Romîno-Sovietice, care prilejuiește an de an o tot mai grandioasă afirmare a prieteniei frățești, a relațiilor de tip nou, ce s-au închegat și se dezvoltă continuu între popoarele sovietice și poporul romîn.

Alături de celelalte țări socialiste, a 40-a aniversare a lui Octombrie ne găsește în plin avînt de construire a vieții noi, socialiste, ne găsește în plină luptă pentru a traduce în viață și în țara noastră marile idei pentru care s-a ridicat în 1917 proletariatul rus condus de genialul Lenin. Oamenii muncii din industria chimică, asemeni tuturor oamenilor muncii din patria noastră își reafirmă cu prilejul acestei mari sărbători hotărîrea lor de a întări și mai mult prietenia și alianța cu popoarele sovietice și cu celelalte popoare aparținînd marii familii a statelor socialiste.

ACADEMICIANUL N. N. SEMENOV—LAUREAT AL PREMIULUI NOBEL PENTRU CHIMIE PE ANUL 1956

PENTRU prima oară în istoria celor 56 de ani de la instituirea Premiului Nobel de către Academia de Ştiinţe a Suediei, acest premiu a fost decernat unui savant sovietic, eminentului om de ştiinţă, acad. N.N. Semenov, pentru valoroasele sale lucrări în domeniul teoriei reacţiilor înlănţuite.

Nicolai Nicolaevici Semenov s-a născut în 1896. A urmat cursurile Universităţii din Petrograd; între anii 1920—1931 a lucrat la Institutul fizico—tehnic din Leningrad, iar din 1931 ca director al Institutului de chimie fizică al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. N. N. Semenov este profesor titular la Institutul Politehnic din Leningrad, iar din 1944 la Universitatea de stat din Moscova.

N. N. Semenov

În anul 1950, N. N. Semenov a fost distins cu premiul Stalin. Premiul Nobel de chimie a fost acordat în 1956 savantului sovietic N. N. Semenov şi savantului englez C. Hinshelwood pentru cercetările şi rezultatele obţinute în problema mecanismului reacţiilor chimice. Primele lucrări ale lui N. N. Semenov erau consacrate fizicii moleculare şi fenomenelor electronice. El a studiat fenomenul condensării vaporilor pe suprafeţe solide, ionizarea vaporilor de săruri sub acţiunea descărcărilor electrice etc. În această perioadă, el a elaborat teoria străpungerii termice a dielectricilor. Ipotezele iniţiale ale acestei teorii au stat la baza creării teoriei exploziei termice a amestecurilor gazoase. Conform acestei teorii, cauza exploziei o constituie distrugerea echilibrului termic în cursul desfăşurării reacţiei chimice, deoarece căldura degajată nu este îndepărtată la timp din zona de reacţie.

Pe baza acestei idei, N.N. Semenov şi discipolii săi au elaborat teoria propagării flăcării prin gaze, a detonaţiei, a arderii substanţelor explozive şi pulberilor etc.

O importanţă deosebită prezintă lucrările lui N.N. Semenov asupra teoriei reacţiilor înlănţuite. Pe baza studierii fenomenelor la oxidarea vaporilor de fosfor, hidrogen, oxid de carbon, etc., el a descoperit un nou tip de procese chimice, reacţiile înlănţuite ramificate. El a studiat densitatea critică şi dimensiunile critice, care determină trecerea de la reacţia lentă, practic inaccesibilă măsurătorilor, la procesul rapid autoaccelerat, fenomenul de întrerupere al lanţului pe pereţii vasului de reacţie, variaţia eficacităţii de întrerupere în funcţie de materialul pereţilor, precum şi ramificaţiile degenerate care se produc în reacţiile de oxidare lentă a hidrocarburilor.

În cartea sa „Reacţiile înlănţuite" (1934) N.N. Semenov a enunţat pentru prima oară ideea despre răspîndirea largă a reacţiilor înlănţuite ramificate şi neramificate în diferitele procese chimice şi a demonstrat-o prin analiza cineticii unui număr mare de reacţii chimice de diferite tipuri (oxidare, polimerizare, descompunerea substanţelor explozive etc.)

Institutul de Chimie fizică al Academiei de Ştiinţe al U.R.S.S., creat de N.N. Semenov în 1931, se preocupă în prezent de elaborarea problemelor de cinetică şi mecanismul reacţiilor chimice, precum şi de teoria şi tehnica arderii. În ultimii ani, N. N. Semenov şi colaboratorii săi au acordat o atenţie deosebită chimiei reacţiilor înlănţuite, în special problemei reactivităţii radicalilor liberi (propagatorii efectivi ai lanţurilor) şi relaţiei dintre proprietăţile chimice ale radicalilor şi structura lor.

În lucrarea sa „Despre unele probleme ale cineticii chimice şi capacităţii de reacţie" (1954), N. N. Semenov tratează bazele chimice ale teoriei reacţiilor înlănţuite din punctul de vedere al rolului radicalilor liberi în fenomenul de iniţiere, creştere, ramificare şi întrerupere a lanţurilor, examinează posibilitatea aplicării mecanismului înlănţuit în cataliza eterogenă, precum şi problema concurenţei între mecanismul radicalic — înlănţuit şi cel molecular în explicarea desfăşurării diferitelor tipuri de reacţii.

În ultimul timp, importanţa lucrărilor lui N.N. Semenov în domeniul reacţiilor înlănţuite şi teoriei arderii a apărut şi mai evidentă. S-a dovedit că reacţiile înlănţuite sînt extrem de răspîndite nu numai în procesele chimice, ci şi în cele nucleare. Concepţiile lui N.N. Semenov asupra dimensiunilor şi maselor critice, a exploziei termice şi înlănţuite, care explică procesele chimice, pot fi utilizate şi în fizica nucleară.

Metodele moderne de realizare la scară industrială a unor procese chimice importante, ca oxidarea incompletă, diferitele tipuri de polimerizări, craçarea termică şi numeroase alte reacţii se bazează pe teoria reacţiilor înlănţuite, stabilită şi dezvoltată de acad. N.N. Semenov.

Decernarea premiului Nobel pentru chimie acad. N.N. Semenov constituie recunoaşterea şi aprecierea contribuţiei valoroase a ştiinţei sovietice în general, a şcolii sovietice de chimie fizică a lui Semenov în special, la tezaurul ştiinţei universale.

INFLUENȚA RAMIFICĂRII DODECILULUI ÎN DODECILBENZEN-SULFONAȚI, ASUPRA PROPRIETĂȚILOR SUPERFICIAL ACTIVE ȘI PUTERII DE SPĂLARE

L. I. Anțus, F. V. Nevolin, G. I. Nikișin și A. D. Petrov

Lucrare prezentată de prof. A. D. Petrov, *membru corespondent al Academiei de științe din U.R.S.S., în ziua de 2.X.1957, la Centrul de cercetări chimice al Academiei R. P. R. București.*

În decurs de cîțiva ani, L. I. Anțuș și A. D. Petrov [1] au studiat polimerizarea catalitică a propilenei la dimeri și trimeri sub acțiunea clorurii de zinc. Studiul structurii nonenelor obținute pe $ZnCl_2$ în comparație cu structura nonenelor, obținute pe acid fosforic și studiate de E. Terres [2], au arătat că numărul grupelor metilice în nonenele sintetizate pe $ZnCl_2$ este cu 20% mai mare. Dintre acestea din urmă s-au găsit: 4,4-dimetil-3-etil-pentena-2 și 3,4,5-trimetilhexena-2, adică olefinele cu cinci grupe CH_3. În nonenele obținute pe H_3PO_4 s-au găsit numai dimetilheptene, adică olefine cu patru grupe CH_3. La aceeași concluzie s-a ajuns și prin compararea cifrelor octanice ale hidrurilor, obținute pe ambii catalizatori.

În ultimii ani, interesul pentru obținerea componenților benzinei cu cifră octanică ridicată din olefine a scăzut și propilena a început să fie considerată mai ales ca materie primă pentru obținerea dodecilenei, destinate sintezei unuia din cei mai importanți detergenți — dodecilbenzensulfonatul de sodiu.

S-a văzut că prin mărirea timpului de contact al propilenei cu $ZnCl_2$, randamentul de tetrameri poate fi mărit de la 20 la 55% [3]. Analiza comparativă a acestor tetrameri și a celor obținuți pe acid fosforic, după metoda autorilor americani [4], efectuată pe spectografia în infraroșu, a arătat că din punct de vedere calitativ, polimerii obținuți pe $ZnCl_2$ sînt cel puțin similari cu cei obținuți pe H_3PO_4, dacă nu superiori lor. Această concluzie ni s-a părut la început nesigură. Conținutul mediu de grupe CH_3 în dodecilenă, obținută pe H_3PO_4 este 4,3, iar în dodecilena obținută pe $ZnCl_2$ — 5,5. Conform unei concepții destul de răspîndite, deși nefundamentată din punct de vedere experimental, noi am considerat că creșterea ramificării catenei dodecilenei micșorează calitatea dodecilbenzensulfonaților ca detergenți. Dar compararea puterii de spălare a dodecilsulfonaților de sodiu, sintetizați din dodecilenele obținute pe H_3PO_4 și $ZnCl_2$ (comparație efectuată în studiul de față), a arătat că preparatul obținut din dodecilena sintetizată pe $ZnCl_2$ este calitativ superioară (tabela 1).

Determinarea puterii de spumare a soluțiilor de alchilbenzensulfonați studiați, s-a efectuat cu aparatul VNIJ prin agitarea mecanică a 100 ml soluție într-o pîlnie de separare gradată, timp de 30 secunde (180 de mișcări de dute-vino pe minut). S-a notat volumul de spumă format în ml, imediat după agitare (v_0) și la 1, 3, 5 minute după agitare (v_1; v_3; v_5). Tensiunea superficială a fost determinată după metoda presiunii maxime a bulelor de aer.

Pentru determinarea puterii de spălare a soluțiilor s-au efectuat spălări experimentale ale unor probe artificial murdărite de țesături de bumbac în launderometru. Dimensiunile probei erau de 45 x 110 mm, greutatea fiecărei probe 0,70 g. În fiecare baie s-au introdus cîte 100 ml din soluția cercetată, 3 probe de țesătură și 10 bile de cauciuc. Temperatura soluțiilor la spălare —40°C, durata spălării — 20 minute. Spălarea s-a efectuat în apă dură (15° germane) (duritate calcică). După spălare probele au fost clătite de două ori. Apoi ele au fost atîrnate pentru uscare. Probele uscate s-au netezit între foi de hîrtie de filtru, apoi s-au fotometrat; pornind de la rezultatele fotometrării probelor de țesătură înainte și după spălare, s-a determinat gradul de curățire al țesăturii.

Concomitent s-a efectuat o spălare a probelor de țesătură în soluție de săpun obișnuit miez. Puterea de spălare s-a calculat în procente față de puterea de spălare a soluțiilor de săpun de aceeași concentrație ca și soluția studiată de alchilbenzensulfonat.

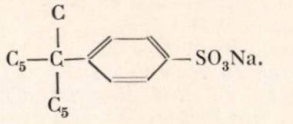
Din datele prezentate se vede că ambele preparate sînt aproximativ echivalente din punct de vedere al tensiunii superficiale, dar puterea de spumare și de spălare este mai mare în cazul docilbenzensulfonatului de sodiu sintetizat din dodecilena obținută pe $ZnCl_2$. A fost deci natural să se presupună că ramificarea catenei ar putea să ducă nu la micșorarea ei, ci dimpotrivă la ameliorarea calității dodecilbenzensulfonatului de sodiu ca detergent și să se orienteze studiul spre obținerea unor dodecilsulfonați individuali

Deși primul dodecilbenzen individual a fost obținut relativ recent de A. D. Petrov și E. I. Lapteva [5], studiul puterii de spălare a sulfonaților diferiților dodecilbenzeni a fost deja inițiat în lucrările lui Baumgartner [6] și Koyman și colaboratorii săi [7]. Primul a arătat că la trecerea de la 1-fenildodecan la 2,3,4,5,6-fenildodecani puterea de spălare a sulfonaților respectivi crește la început atingînd un maxim în cazul 3-fenildodecanului, apoi scade

Tabela 1

Alchilbenzensulfonați	Concentrația % în produs activ	Tensiunea superficială dine/cm la 20°C		Puterea de spumare, volum de spumă, în ml				Unghiul marginal de înmuiere	Puterea de spălare în apă dură la 40°C % față de acțiunea de spălare a săpunului miez
		în apă distilată	în apă distilată						
Pe bază de tetrapropilenă obținută pe H_3PO_4	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,25	30,59	—	560	400	330	270	—	—
	0,125	30,2	—	530	430	360	290	—	214
	0,063	33,0	—	290	260	240		—	—
Din $C_{12}H_{24}$ obținut pe $ZnCl_2$	0,5	29,58	28,21	665	555	440	330		
	0,25	31,85	27,76	440	380	340	310		270
	0,125	39,13	28,21	240	190	180	170		
	0,063	48,69	32,31	130	100	100	90		
Punct de fierbere 260...315°C									

Al doilea a arătat că 1-fenil-*n*-dodecanul are o putere de spălare mult mai mică (7 unități convenționale) decît dodecilbenzenii terțiari, iar în seria acestora, puterea de spălare crește cu scurtarea catenei principale (cu creșterea compactității substituentului), atingînd un maximum (21 unități convenționale) în cazul



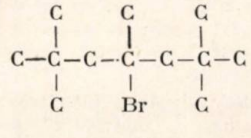
Eficacitatea acestui din urmă preparat cu trei grupe CH_3 în dodecil este egală cu eficacitatea probei comerciale de dodecilbenzensulfonat, în a cărui catenă dodecilică se găsesc 4,3 grupe CH_3.

Comparînd și analizînd aceste lucrări, trebuie să facem o serie de observații. Din punctul de vedere al concluziilor lui Koyman asupra puterii de spălare maxime a preparatelor cu substituenții cei mai compacți, nu se înțelege de ce Baumgartner consideră că 3-fenildodecanul ar fi cel mai eficace (ne-am putea aștepta la o eficacitate maximă la 6-fenildodecan). Ambii autori sînt de acord că sulfonatul *n*-dodecilbenzenului este cu mult inferior ca putere de spălare sulfonaților dodecilbenzenilor ramificați (la Koyman de 3 ori). Dar ca măsură a aprecierii se alege numai o singură proprietate — puterea de spumare (foam performance), ceea ce este cu totul insuficient pentru aprecierea exactă a calității preparatului ca detergent. Abia în 1955, cînd prezentul studiu era deja destul de avansat, a fost publicată lucrarea amplă a lui W. Griss [8], în care se examinează variația nu numai a puterii de spumare, ci și a tensiunii superficiale și puterea de spălare în funcție de structura diferiților alchilbenzensulfonați.

Conform datelor autorului, combinațiile cu structură ramificată posedă tensiunea superficială optimă; dimpotrivă în ceea ce privește puterea de spălare, rezultate optime s-au obținut cu alchilbenzensulfonații normali. Deși deosebirile arătate aici nu sînt mari, totuși ultima concluzie este în vădită contradicție cu concluziile lui Baumgartner și Koyman și (deși în măsură mai mică) cu datele noastre din tabela 1.

A apărut și concepția că puterea de spălare mare poate să depindă nu numai de numărul grupelor metilice, ci și de compactitatea structurii substituentului și de prezența atomilor de carbon cvaternari în acesta din urmă. În scopul aprecierii rolului acestor factori, am decis să sintetizăm 2,2,4,6,6-pentametil-4-fenilheptanul, care conține șapte grupe metilice și trei atomi cvaternari de carbon. Sinteza acestui model de dodecilbenzen a întîmpinat dificultăți însemnate.

Am reușit să obținem această hidrocarbură încă nedescrisă în literartură, prin sinteză din hidrobromura de triizobutilenă (reacția decurge greu din cauza duratei mari de trecere a HBr) și condensarea acesteia din urmă cu brombenzen, după schema lui Fittig, dar în prezența litiului, și nu a sodiului. La excesul de BrC_6H_5 s-a adăugat



(cu p.f. 99...101°C la 14 mm, d_4^{20} — 1,0372 și n_D^{20} — 1,7710) la temperatura camerei. Reacția are loc la cald. După distilarea eterului, masa de reacție s-a încălzit pe baia de apă, timp de șase ore. Randamentul 30%, punct de fierbere 130...135°C la 14 mm, d_4^{20} — 0,8811; n_D^{20} — 1,7930.

Găsit: % C 87,5; calculat: % C — 87,8.

% H 12,6 $C_{18}H_{30}$ % H — 12,2.

Pentru comparație s-au preparat și 2-fenildodecanul (din acetofenonă și *n*-bromdecil) și 1-fenildodecanul (prin condensarea *n*-bromurii de dodecil cu LiC_6H_5). Proprietățile acestor două hidrocarburi corespundeau datelor din literatură.

Din aceste hidrocarburi s-au obținut prin sulfonare cu acid sulfuric cu un conținut de SO_3 de 82%, la 40...45°C, urmată de neutralizare cu NaOH, sărurile de sodiu ale acizilor alchil-aril-sulfonici respectivi. Trebuie remarcat că primul preparat s-a sulfonat greu (în condiții standard a rămas hidrocarbură nesulfonată, care s-a separat în pîlnia de separare).

Acest sulfonat (preparatul *1*) se distingea însă printr-o solubilitate foarte mare în apă. Preparatul *2* (sulfonatul de sodiu al 2-fenil-dodecanului) era mult mai greu solubil, iar preparatul *3* (sulfonatul de sodiu al 1-fenildodecanului) era foarte puțin solubil.

Debye-grama preparatului *1* a arătat o structură amorfă, grosimea stratului bimolecular 24,8 Å. La preparatul *2*, structura cristalină este mai pronunțată, grosimea stratului bimolecular 32,3 Å. Preparatul *3* posedă o structură cristalină netă; grosimea stratului bimolecular 37,8 Å.

Tensiunea superficială cea mai scăzută (la 20°C și la o concentrație de 0,125%) o avea preparatul *1* — 31,39 dine/cm; la preparatul *2* — 41,26 dine/cm și la preparatul *3* — 44,08 dine/cm.

Rezultatele determinării puterii de spălare au arătat că în apă dură, preparatul *3* formează săruri de calciu insolubile la 20 și 40°C, astfel încît el nu spumează în aceste condiții. Preparatul *2* dă de asemenea săruri greu solubile la 20°C; solubilitatea lor crește mult la 40°C.

S-a determinat puterea de spălare a celor trei preparate atît necondiționate, cît și condiționate cu diferite săruri și cu carboximetilceluloză. Compozițiile erau următoarele:

1. Substanță activă	24%.
2. Tripolifosfat	12,5%.
3. Tetrapolifosfat	12,5%.
4. Sodă	15%.
5. Silicat de sodiu	4%.
6. Percarbonat	5%.
7. Sulfat de sodiu	21%.
8. Carboximetilceluloză	3%.
9. Umiditate	3%.

Puterea de spălare a soluțiilor acestor preparate s-a exprimat în procente față de puterea de spălare a soluției de săpun la concentrația de 0,25% raportat la acizii grași. Puterea de spălare a soluțiilor alchilbenzensulfonaților, stabilită prin spălările experimentale în launderometru la 40°C este dată în tabela 2.

Tabela 2

Concentrația în substanță activă %	Preparat nr. 1		Preparat nr. 2		Preparat nr. 3	
	Necondiționat	Condiționat	Necondiționat	Condiționat	Necondiționat	Condiționat
0,25	112	—	253	—	223	—
0,825	—	291	188	325	190	236
0,062	—	162	—	251	—	227

În aceste condiții, primul loc îl ocupă preparatul *2*, (sulfonatul-2-fenildodecanului), al doilea loc preparatul *3* (sulfonatul 1-fenildodecanului) și ultimul loc preparatul *1* (totuși destul de eficace în formă condiționată). În cazul spălării la fierbere, preparatul *3* s-a dovedit de 1,5 ori mai eficace decît preparatul *2*. Rezultatele determinărilor arată că unii dodecilbenzeni ramificați sînt superiori dodecilbenzenului normal, alții îi sînt inferiori. diferențele însă nefiind prea mari.

Rezultatele determinărilor noastre arată de asemenea dificultățile unei aprecieri comparative a diferitelor preparate, deoarece pentru fiecare preparat există condiții specifice (temperatură, rețetă de condiționare), la care puterea de spălare este optimă.

Concluzii

1. S-au studiat dodecilbenzensulfonații cu grad mai mare sau mai mic de ramificare a catenei dodecilenice (sintetizată din propilenă pe $ZnCl_2$ și H_3PO_4) și s-a stabilit că preparatele de ambele tipuri se caracterizează printr-o tensiune superficială aproximativ egală; preparatul cu catena mai ramificată

se distinge printr-o spumare mai intensă şi o putere de spălare mai ridicată.

2. S-au sintetizat dodecilbenzensulfonaţii individuali din: 1-fenildodecan, 2-fenildodecan, 2,2,4,6,6-pentametil-4-fenilheptan şi s-au studiat proprietăţile superficial active şi puterea de spălare a acestor preparate sub formă condiţionată şi necondiţionată. S-a stabilit că preparatul obţinut din 2,2,4,6,6-pentametil-4-fenilheptan are tensiunea superficială cea mai scăzută şi că la 40°C preparatul obţinut din 2-fenildodecan posedă puterea de spălare maximă, dar preparatul obţinut din 1-fenildodecan care nu spumează în apă dură la 20°C din cauza formării sărurilor de calciu insolubile, este mai eficace la fierbere.

Bibliografie

1. Anţus L. I., Petrov A. D., *DAN*, 70, 425, 1950; *Izv. AN* SSSR, OHN, 1950, 599.
2. Terres E., *Brennstoffchemie*, 57, 798—99, 1955; 34, 355, 1953.
3. Anţus L. I., Petrov A. D., *Izv. AN* SSSR, OHN, nr. 9, 1956.
4. * * *, Chem. Abs. 1949, 9425.
5. Petrov A. D., Lapteva E. I., JOH 8, 207, 1938.
6. Baumgartner, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 6, 1349, 1954.
7. Koyman, *I-er Congrès Mondial de la détergence*, vol. I., pag. 130, Paris 1957.
8. Griss W., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 56, nr 1,2,3,4, 1955.

CONTRIBUŢII LA STUDIUL MECANISMULUI CATALIZEI HETEROGENE

(NOTA I)

Prof. dr. I. V. Nicolescu şi Al. Popescu

In lucrarea de faţă se discută teoria structural-energetică a lui A. A. Balandin *şi teoria valenţelor libere şi a radicalilor, emisă de* N. N. Semenov — F. F. Volkenstein — V. V. Voevodschi, *cît şi o serie de rezultate experimentale ale autorilor, care sînt interpretate în lumina acestor teorii.*

Procesele catalitice în sistem heterogen s-au impus din ce în ce mai mult în tehnica chimică modernă. În mod deosebit trebuie menţionat rolul catalizei heterogene în dezvoltarea petrochimiei şi în industria combustibililor superiori.

Fabricaţiuni de mare tonaj, ca: butadienă, stiren, alfametilstiren, izopropilbenzen, hidrocarburi aromatice, benzină octanică, cetone, alcooli, etc., s-au dezvoltat pe linia proceselor catalitice heterogene.

Era de aşteptat ca în aceeaşi măsură să se dezvolte şi baza teoretică a proceselor catalitice şi mai ales să se efectueze cercetări fundamentale, care să tindă a explica mecanismul intim al procesului ce se petrece pe suprafaţa catalizatorului, precedat bineînţeles de cunoaşterea interdependenţei dintre molecula reactantului şi atomii sau moleculele superficiale ale catalizatorului.

În acest domeniu s-au obţinut în ultimii 25 de ani succese remarcabile.

La baza teoriilor actuale, care tind să explice mecanismul catalizei heterogene, stau rezultatele obţinute din studii experimentale şi teoretice asupra adsorbţiei, chemosorbţiei şi a centrelor active [1, 2].

Cercetarea amănunţită a chemosorbţiei a condus la ideia centrilor activi, după care nu toată suprafaţa este necesară chemosorbţiei, ci numai o parte din ea şi anume, numai centrii activi care se pot găsi pe suprafaţă sau pe muchiile cristalului (catalizatorului) şi determină mărimea gradului de chemosorbţie.

Prin chemosorbţie se înţelege adsorbţia unei molecule de reactant pe suprafaţa solidului prin forţe de tăria forţelor chimice.

Asupra naturii centrelor active s-au emis mai multe teorii; astfel A. A. Balandin consideră centrii activi ca acumulări de grupe de atomi orientate pe suprafaţă şi care au un conţinut bogat în energie; după Cobozev, centrii activi sînt atomi apropiaţi, ce se găsesc în rezonanţă (ansamble active).

S-a stabilit că indiferent de natura centrilor activi, moleculele de gaz sînt deformate, datorită forţelor suprafeţei, ceea ce duce la slăbirea legăturilor între atomi, făcîndu-le astfel mai reacţionabile; în acest mod energia de activare a acestor molecule se micşorează. Teoria deformării a fost emisă prima oară de Mendeleev şi apoi dezvoltată de N. D. Zelinski [2] şi Bodenstein [4].

Tot pe această teorie a deformaţiei, A. A. Balandin [5—7] îşi dezvoltă teoria multipleţilor, care s-a dovedit a fi în strînsă legătură cu teoriile adsorbţiei activate [8], a stării de tranziţie şi a vitezelor absolute de reacţie.

Teoria multipleţilor a fost apoi dezvoltată şi de Polangi [9], care a introdus în plus noţiunea de valenţe libere, existente pe suprafaţa catalizatorului, teorie care a iniţiat deci ipoteza că starea activă a centrelor active ar fi de natură electronică.

Teoria multipletă, emisă pentru prima dată de A. A. Balandin, prezintă un deosebit interes pentru explicarea multor procese heterogeno — catalitice şi în stadiul actual al cunoştinţelor referitoare la mecanismul acestor procese.

După teoria multipleţilor, procesul catalitic este condiţionat de existenţa unei concordanţe structurale şi energetice între moleculele reactantului şi ale catalizatorului. Adică un catalizator este activ şi selectiv pentru un anumit proces catalitic, atunci cînd există o concordanţă între structura moleculelor şi cea a reţelei cristaline a catalizatorului. Catalizatorul necesită o anumită caracteristică geometrică, cu centrii activi orientaţi la distanţe corespunzătoare cu distanţele dintre atomii din molecula reactantului, distanţe care să satisfacă condiţia unei deformaţii mici a unghiului valenţelor din complexul multiplet intermediar [10].

În teoria multipleţilor starea activă a moleculei adsorbită pe catalizator este condiţionată de deformarea ei, spre deosebire de teoria lui Polangi, care impune ruperea totală a legăturilor dintre atomi.

O consecinţă importantă a acestei ipoteze constă în faptul, că se poate explica mai exact creşterea vitezei în reacţiile catalitice, prin aceea că energia de activare necesară deformării moleculelor prin relaxarea legăturilor dintre atomi este întotdeauna mai scăzută de cît energia de activare necesară ruperii acestor legături.

Orice proces catalitic se petrece prin intermediul „complexului activat intermediar de suprafaţă", localizat de obicei în stratul monomolecular adsorbit şi la formarea căruia participă reactantul, cît şi catalizatorul. Se realizează în fond o legătură între vechea teorie a lui Sabatier, asupra combinaţiilor intermediare reactant-catalizator şi concepţia actuală a desăvîrşirii procesului heterogeno-catalitic.

Complexul activat, pe care îl putem exprima şi ca „suma stărilor intermediare de tranziţie" ale procesului de activare moleculară şi care cuprinde întreg istoricul procesului catalitic de la starea iniţială (adsorbţia), la starea lui finală, cu formarea produşilor de reacţie.

Este important să se cunoască energiile care intervin în formarea şi descompunerea complexului activat, fiindcă valoarea acestor energii condiţionează realizarea întregului proces catalitic.

Pentru reacţia generală :

$$AB + CD \overset{K}{\rightleftharpoons} AD + BC$$

A. A. Balandin şi colab. dă expresiile de mai jos, pentru aprecierea acestor energii :

Pentru căldura de formare (E') a complexului multiplet intermediar :

$$E' = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK})$$

iar pentru căldura de descompunere (E'') :

$$E'' = Q_{AB} + Q_{CD} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK})$$

În aceste reacţii Q exprimă energia legăturii corespunzătoare inclusiv dintre atomii reactanţilor şi atomii catalizatorului, iar K, atomi de catalizator.

În ceea ce priveşte natura centrilor activi, care pot fi organizaţi cîte 2 (dublet), 3 (triplet), 6 (sextet), A. A. Balandin a considerat iniţial că pot fi germeni de cristalizare ai catalizatorului, sau combinaţiuni în fază solidă, iar mai recent consideră că centrii activi pot fi şi electronii liberi de pe suprafaţa sau volumul catalizatorului. În modul acesta se face legătura cu teoriile electronice ale catalizei, care nu modifică esenţial teoria multipleţilor.

În ultimii 15 ani şi mai ales după dezvoltarea cunoştinţelor despre corpul solid în general şi al semiconductorilor în special s-au dezvoltat diverse teorii pe bază electronică. În legătură cu acestea vom discuta o serie de aspecte din lucrările mai recente ale lui S. Z. Roghinski [11], N. N. Semenov [12], V. V. Voevodski [13] şi F. F. Volkenstein [14].

Este vorba de teoria electronică a catalizei pe semiconductori şi metale, mecanismul în lanţ în cataliza heterogenă şi rolul valenţelor libere în adsorbţie şi cataliză.

Despre conţinutul în fond al acestor teorii vom discuta într-un articol viitor.

Se ştie din teoria semiconductorilor că orice cristal ionic conţine pe suprafaţa sa şi în volumul său un număr oarecare de electroni liberi şi goluri libere, care constituie „gazul electronic" şi „gazul de goluri".

Şi cum majoritatea catalizatorilor oxizi au caracter de semiconductori, ZnO, Cr_2O_3, CuO, Fe_3O_4, etc., înseamnă că putem aplica aceste proprietăţi ale solidelor şi la studiul catalizatorilor.

În lumina teoriei semiconductorilor se consideră că în mecanismul chemosorbţiei, molecula adsorbită cît şi catalizatorul, se comportă ca donori sau acceptori de electroni. O moleculă de reactant va fi chemisorbită atunci cînd va capta un electron din banda de valenţă a semiconductorului (catalizator) şi va forma în modul acesta o legătură chimică cu unul din atomii cristalului [15].

În cazul catalizatorilor metalici, Pt, Ni, Fe, etc., procesul catalitic se produce cu participarea electronilor liberi din stratul de conducţie, banda de valenţă. Şi în acest caz se realizează un transfer de electroni de la reactant la catalizator.

În teoria emisă N. N. Semenov-Volkenstein-Voevodski, referitoare în special la catalizatorii oxizi, se consideră că electronii liberi şi golurile libere, constituie valenţe libere pozitive şi valenţe libere negative pe suprafaţa catalizatorului. Aceste valenţe libere răspund de actul catalitic cu participarea sistemului reactant (gaz)-catalizator.

Autorii admit că valenţele libere au o serie de proprietăţi deosebite :

1. Valenţele libere au proprietatea de a rătăci liber pe cristal, ceea ce face posibilă întîlnirea lor, cu aceeaşi posibilitate pe toată suprafaţa cristalului.

2. Valenţele libere au o durată medie de viaţă ; cristalul generează şi absoarbe în mod continuu valenţele libere. În cristalul ideal, simultan cu valenţa pozitivă apare şi cea negativă.

Notînd cu „n_1" numărul de electroni liberi, cu „n_2" numărul de goluri libere pe unitatea de suprafaţă şi prin „L" valenţa liberă a suprafeţei, fără a specifica deosebirea între valenţele libere pozitive şi negative, observăm că apariţia şi dispariţa valenţelor libere poate fi scrisă astfel :

$$2L^{\cdot} \rightleftharpoons L \quad (1)$$

unde „L" exprimă simbolul reţelei.

Condiţia de echilibru pentru expresia (1) are forma :

$$n_1 \cdot n_2 = K = C_e^{-\frac{\mu}{kT}}$$

în care K=constanta de echilibru, μ = căldura reacţiei (1) C = constantă ce depinde de masele efective ale golurilor şi electronilor liberi, k= constanta lui Boltzman. În teoria semiconductorilor „μ" reprezintă lăţimea părţii interzise în spectrul energetic, între zona de conductibilitate şi zona normală.

3. Concentraţia de echilibru a valenţelor libere în cristal, variază fie cu creşterea temperaturii, sau prin iluminarea cristalului cu lumină de o anumită frecvenţă, sau prin introducerea în cristal a impurităţilor cu rol de acceptori sau donori de electroni.

4. Valenţele libere se găsesc atît la suprafaţa, cît şi în volumul cristalelor. Între volum şi suprafaţă există un schimb neîntrerupt, adică valenţele libere pot trece din volum la suprafaţă şi invers. În felul acesta, volumul cristalului joacă rol de rezervor al valenţelor libere absorbite de suprafaţă şi invers.

5. Valenţele libere pot forma perechi care pot călători pe cristal ca ceva unitar, atît timp cît nu vor fi disociate. Astfel, „exitonul" din cristalul ionic reprezintă perechea de valenţe una negativă şi alta pozitivă, unită printr-un singur tot, iar „dublonul" nu este altceva de cît perechea de două valenţe de aceeaşi natură, pozitive sau negative. Dublonul, poate fi deci privit ca o legătură homeopolară, care rătăceşte prin cristalul ionic.

Este de remarcat că existenţa acestor perechi de valenţe libere ne reaminteşte „dubletul" din teoria multipleţilor (A. A. Balandin).

Ca rezultat al acţiunii reciproce, dintre reactant şi valenţele libere ale catalizatorului (electroni liberi)' N. N. Semenov, consideră că se iniţiază formarea radicalilor liberi pe suprafaţă, prin ruperea unei singure legături dintre doi atomi ai moleculei de reactant. Mai departe transformările complexe ale moleculelor de pe suprafaţa catalizatorului, au loc ca urmare a unor reacţii succesive ale radicalilor simpli formaţi. În acest caz catalizatorul îndeplineşte două funcţiuni de bază :

a) iniţierea de radicali liberi ;

b) dezvoltarea lanţului, la fel ca în reacţiile înlănţuite obişnuite.

Catalizatorul este considerat ca un „radical uriaş", deoarece posedă pe suprafaţă valenţe libere.

De unde mecanismul reacţiei heterogene-catalitice poate fi examinat ca un mecanism înlănţuit oarecare.

Problema nu este chiar atît de simplă, întreaga teorie se găseşte la începutul elaborării ei. Mai sînt necesare confirmări experimentale, care să arate că într-un proces heterogeno-catalitic nu prezintă interes orientarea electronilor sau a centrelor active de pe suprafaţă, într-o concordanţă oarecare cu caracterul stereo-fizic al moleculei de reactant.

Teoria expusă prezintă un progres important pentru cunoaşterea stării electronice a catalizatorilor, pentru interpretarea raportului dintre conductibilitatea electrică şi reacţiile de pe suprafaţă, cît şi pentru clasificarea şi alegerea catalizatorilor.

Cum în general mecanismul catalizei heterogene nu este lămurit şi cum există în momentul de faţă, după cum am văzut, două concepţii importante, care concurează între ele şi anume, concepţia structural-energetică şi concepţia electronică, cu varianta mecanismului înlănţuit, considerăm că orice material experimental, care se pretează la o discuţie teoretică, poate fi util într-o măsură oarecare fizico-chimiştilor care se ocupă cu mecanismul acestui proces chimic fundamental. De aceea prezentăm în continuare, cîteva rezultate obţinute de noi, în cadrul cercetărilor care le facem, referitoare la aromatizarea hidrocarburilor şi vom încerca să le discutăm în lumina teoriilor sus menţionate.

*

Într-un studiu publicat în 1955 [16] am urmărit activitatea catalizatorului de Ni-Al_2O_3 asupra aromatizării unor hidrocarburi *n*-parafinice (hexan, heptan) şi naftenice (ciclohexan, metil-ciclohexan), fără a da o explicaţie teoretică rezultatelor obţinute.

Ne-a interesat în mod deosebit să cercetăm influenţa procentului de Ni în catalizator, cît şi acţiunea promotoare a a unor cantităţi mici de Pt (0,2 %). Lucrarea s-a efectuat la presiunea obişnuită, în sistem dinamic, la temperaturi variabile şi viteză volumară constantă. Vom discuta numai cîteva din rezultatele obţinute şi care se încadrează în subiectul de faţă.

Tabela 1

Catalizator	% Ni g	% Pt g	Pt/Ni g	Hidrocarbura	Temp. °C	% Aromate în catalizat.
$Ni\text{-}Al_2O_3$	36,6	—	—	Ciclohexan	460	2
$Ni\text{-}Al_2O_3\text{-}Pt$	36,3	0,2	0,0055	,,	460	14
$Ni\text{-}10Al_2O_3\text{-}Pt$	5,44	0,2	0,0360	,,	460	44
$Ni\text{-}Al_2O_3$	36,6	—	—	Metilciclohexan	520	7
$Ni\text{-}Al_2O_3\text{-}Pt$	36,3	0,2	0,0055	,,	520	35
$Ni\text{-}10Al_2O_3\text{-}Pt$	5,44	0,2	0,0360	,,	520	90

Urmărind datele din tabela 1, se pot face următoarele constatări : *a*) dehidrogenarea naftenelor este minimă cu catalizatori care conţin procente mari de Ni redus ; *b*) randamentul în aromate creşte cînd se adaogă catalizatorului iniţial o cantitate de 0,2 % Pt şi creşte şi mai mult cînd procentul de Ni este scăzut de numai 5,4 % Ni faţă de 36,6 % Ni.

Se ştie din teoria multipleţilor (A. A. Balandin) că dehidrogenarea naftenelor cu ciclu de şase atomi de carbon pe catalizatori metalici Ni sau Pt, se realizează după mecanismul sextetului, considerînd că aceste metale au reţele cubice cu feţe centrate, sau hexagonală, avînd distanţele interatomice de 1,24 şi 1,36 Å.

Să examinăm şi cazul aromatizării, sau al dehidrociclizării *n*-heptanului pe aceiaşi catalizatori.

n — heptan **Tabela 2**

Catalizator	% Ni	% Pt	Pt/Ni	Temperatura °C	Aromate în catalizat %
$Ni-Al_2O_3$	36,6	—	—	480	11
	36,6	—	—	520	17
	36,6	—	—	560	33
$Ni-5Al_2O_3$	10,36	—	—	480	7
	10,36	—	—	520	11
	10,36	—	—	560	27
$Ni-10Al_2O_3$	5,46	—	—	480	2
	5,46	—	—	520	7
	5,46	—	—	560	26
$Ni-Al_2O_3-Pt$	36,31	0,2	0,0055	480	14
	36,31	0,2	0,0055	520	28
	36,31	0,2	0,0055	560	47
$Ni-10Al_2O_3-Pt$	5,44	0,2	0,0360	480	20
	5,44	0,2	0,0360	520	40
	5,44	0,2	0,0360	560	52

Din curbele indicate în fig. 1 şi 2, care arată variaţia procentului de aromate din catalizat în raport cu procentul de Ni din catalizator fără platină şi în fig. 2 cu catalizatori care conţin şi 0,2 % Pt (vezi şi tab. 2), se constată :

Pentru catalizatori fără Pt, aromatizarea *n*-heptanului creşte cu creşterea procentului de Ni şi anume de la 7—17 % (520°C) aromate, pentru 5,46—36,6 % Ni, de asemenea aromatizarea creşte cu temperatura.

Pentru aceeaşi catalizatori, care conţin însă şi Pt (0,2 %), aromatizarea *n*-heptanului descreşte cu creşterea procentului de Ni. Randamentul cel mai ridicat în aromate se obţine însă pentru catalizatorul cu 5,44 % Ni şi 0,2 % Pt, cu procentul cel mai mic de Ni, în special pentru temperatura de 520°C.

După teoria multipletă, această reacţie se petrece astfel : hidrocarbura parafinică se adsoarbe prin intermediul a 6 atomi de carbon, (tip sextet) în spaţiile internodale ale reţelei metalice (Pt, Ni). Doi atomi de carbon se situează la distanţă egală cu lungimea legăturii C — C, ceea ce duce la formarea ciclului ciclohexanic. Acesta se dehidrogenează în continuare cu o mare viteză, cu formarea hidrocarburilor aromatice.

Rezultatele obţinute de noi la dehidrociclizarea *n*-heptanului (fig. 1 şi 2), creşterea procentului de aromate în raport cu

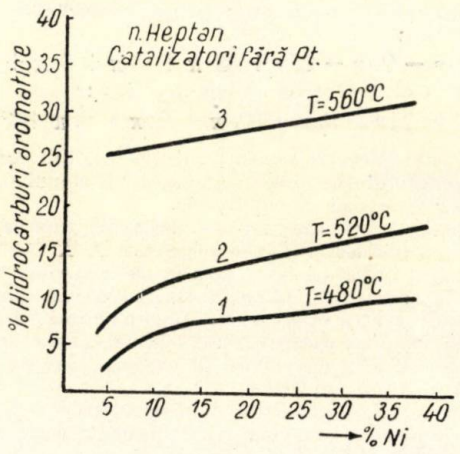


Fig. 1

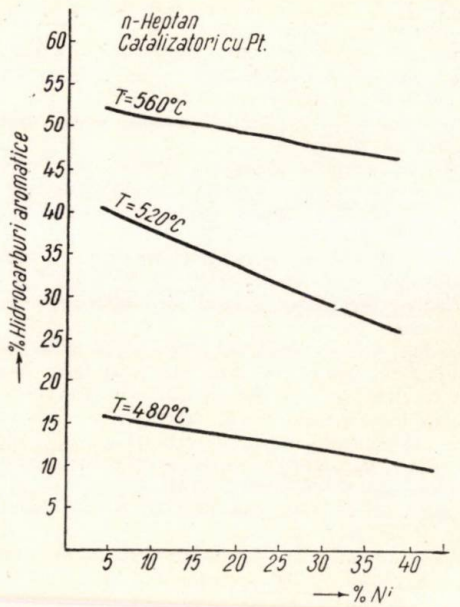


Fig. 2

creşterea procentului de Ni în catalizator, poate fi considerată că se datoreşte creşterii numărului de centri activi pe suprafaţă, a sextetelor, odată cu mărirea concentraţiei în atomi de nichel. Deci în concordanţă cu teoria multipletelor.

Randamentul în aromate scade însă, prin utilizarea catalizatorului cu adaos de Pt, în măsura în care creşte conţinutul în Ni şi este mult mai ridicat pentru catalizatorul cu cel mai mic conţinut în Ni. Cu catalizatorul $Ni\text{-}Al_2O_3$ care conţine 36,6 % Ni şi fără Pt, se obţin 17 % aromate, iar cu catalizatorul $Ni\text{-}10Al_2O_3\text{-}Pt$ cu 5,44 % Ni şi 0,2 % Pt se obţin 40 % aromate. Menţionăm că utilizînd acelaşi catalizator $Ni\text{-}10Al_2O_3$, deci cu 5,46 % Ni fără Pt, se obţine un randament minim în aromate de 7 %. De data aceasta apare o neconcordanţă la prima vedere, între rezultatele obţinute şi teoria multipletelor. Cu aceeaşi cantitate de metal activ 5,44 % sau 5,46 % Ni sau Ni + Pt, procesul dehidrociclizării *n*-heptanului, se modifică complet atunci cînd intervine adaosul de 0,2 % Pt (520°C).

Aceasta înseamnă că factorul geometric din teoria multipletă nu este suficient ca să explice mersul procesului. După această teorie, randamentul în aromate nu ar trebui să scadă odată cu creşterea conţinutului în Ni. Cantităţile mici de Pt,

nu modifică geometria suprafeței catalizatorului, deoarece Pt, face parte din aceeași familie catalitică cu Ni. Probabil că aici factorul electronic are un rol preponderent [17]. Dacă observăm raportul dintre Pt/Ni, vom constata că pentru catalizatorul cu conținut minim de Ni, valoarea acestui raport este maximă. Înseamnă că Pt induce în sistemul catalizator-hidrocarbură un element nou, care se explică probabil prin faptul că face să crească numărul de electroni liberi depe suprafață, cît și din zona de conducție, sau numărul valențelor libere.

Se pare că pentru interpretarea mecanismului procesului catalitic în prezența catalizatorului Ni-Al_2O_3-Pt convine mai bine teoria electronică.

De unde rezultă, că atunci cînd în reacție folosim catalizatori cu procente mari de Ni și cu o valoare redusă a raportului Pt/Ni, mecanismul se explică prin predominarea factorului structural al catalizatorului, și invers, cînd utilizăm catalizatorul cu Ni puțin, dar cu o valoare mai mare a raportului Pt/Ni, mecanismul se explică prin predominarea factorului electronic, exprimat prin mărirea densității electronice din stratul superficial și de conducție.

Este greu de admis că pentru același proces, care folosește ca substanță catalitică activă, metale cu rețele specifice unei anumite structuri a suprafeței, mecanismul catalitic să se explice în mod diferit. Aceeași interpretare se poate face și în cazul dehidrogenării ciclohexanului și metilciclohexanului, cînd de asemenea apare ca esențial în explicarea procesului factorul electronic, în dauna factorului geometric, pentru catalizatori cari conțin Ni și Pt. Randamentul în aromate crește cu cît scade procentul de Ni și cu cît crește valoarea raportului Pt/Ni.

Dacă admitem că Pt are o acțiune promotoare asupra Ni și că această acțiune este dependentă de un anumit raport Pt/Ni, atunci am găsit un criteriu care convine atît teoriei multipletelor, cît și teoriei electronice.

În ambele teorii promotorul (impuritatea) poate fi considerat : ca un element de creștere a potențialului energetic al suprafeței ; ca un factor de creștere a numărului de electroni liberi, sau valențe libere, sau de centri activi cu un nivel energetic mai ridicat.

În concluzie putem spune că în stadiul actual al concepției despre mecanismul catalizei heterogene, trebuie considerate atît teoria structurală, cît și cea electronică (valențelor libere) cît și factorul stereo-fizic al moleculei de reactant, și totodată întreg materialul teoretic și experimental, care tinde să stabilească o legătură unitară între aceste două teorii de bază.

Academia R.P.R.
Sectorul de reacții catalitice

Bibliografie

1. Riedeal, *Chem. Ind.* 62, 335, 1943.
2. Lepin L. K., *Usp. himii.* 9, 673, 1940.
3. Zelinski N. D., Suikin N. I., *D.A.N.* SSSR 3, 255, 1934.
4. Bodenstein, *Z. phys. chem.* 29, 665, 1899.
5. Balandin A. A., *J.R.H.O.* 61, 909, 1929.
6. Balandin A. A., *Usp. himii.* 4, 1004, 1935.
7. Balandin A. A., *Probleme de cinetică chimică, cataliză și capacitate de reacție*, Moscova, 1955.
8. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 578, 1931 și urm.
9. Polangi, *Z. Electrochim.* 35, 561, 1930.
10. Balandin A. A., *Jurn. obșc. himii.* 15, 770, 1945.
11. Roghinski S. Z., *Adsorbția și cataliza pe suprafețe neomogene.* Izd. vo An. SSSR., 1948.
12. Semenov N. N., *Cîteva probleme ale cineticei chimice și reactivității.* Izd. vo An. SSSR., 277 M, 1954.
13. Voevodski V. V., Volkenstein F. F., Semenov N. N, *Probleme de cinetică chimică, cataliză, capacitate de reacție*, 1955, Moscova.
14. Volkenstein F. F., *Jurn. Fz., himii.* 28, 422, 1954.
15. Derchanvres A., *Bull. Soc. Chem.* 4, 732, 1956.
16. Nicolescu I. V., Popescu Al., *Studii și cercetări de chimie.* T. II. 1—2, 135, 1955.
17. Germani J. E., *Bul. Soc. Chim.* 8—9, 1305, 1956

CONTRIBUȚII ALE OAMENILOR DE ȘTIINȚĂ RUȘI ȘI SOVIETICI ÎN DEZVOLTAREA ELECTROCHIMIEI

Ing. C. Firoiu
Candidat în științe tehnice

ELECTROCHIMIA a căpătat astăzi o largă aplicație atît în multiplele domenii ale industriei, cît și în analiza de laborator.

O serie de ramuri ale industriei chimice de bază, cum ar fi obținerea clorului, hidroxizilor alcalini, hidrogenului, oxigenului, cloraților și percloraților folosesc astăzi exclusiv metodele electrochimice de fabricație.

Electroliza sărurilor topite a permis să se obțină în cantități mari aluminiu, magneziu, sodiu și alte metale de un mare interes industrial.

Extragerea și rafinarea metalelor pe cale electrolitică a avut și continuă să aibă un rol deosebit de important în dezvoltarea ramurilor industriei consumatoare de mari cantități de metale pure.

Înlocuirea procedeelor termice de acoperire a metalelor cu straturi de protecție prin procedee electrochimice (galvanotehnica), permite realizarea unei mari economii de metale neferoase și în plus mărește durata de funcționare a pieselor astfel protejate.

Fabricarea pilelor și acumulatorilor reprezintă de asemenea o ramură importantă a industriei care se bazează pe reacții electrochimice.

Metodele de analiză ca : electrogravimetria, titrarea potențiometrică și conductometrică, polarografia și altele, sînt aplicații importante ale electrochimiei, care prezintă față de metodele chimice calități net superioare în ceea ce privește rapiditatea și precizia analizei. Unul din factorii deosebit de importanți, care determină latura economică pentru marea majoritate a fabricațiilor electrochimice, constituie consumul specific de energie electrică.

Vom începe deci prin a arăta mai întîi principalele contribuții ale oamenilor de știință ruși și sovietici în domeniul surselor de curent continuu.

Deși cîteva procese electrochimice au fost descoperite prin folosirea descărcării buteliei Leyda, cum sînt de exemplu experiențele eminentului savant rus Lomonosov privind descompunerea apei, totuși studii mai adînci

şi cu un conţinut mai cantitativ au devenit posibile numai după inventarea elementelor galvanice.

Aşa de pildă, academicianul rus V. V. Petrov, unul dintre primii electrochimişti, prin construirea în anul 1802 a celei mai puternice baterii galvanice din lume, compusă din 2100 elemente Cu-Zn, a efectuat o serie de experienţe interesante în legătură cu procesul de electroliză. De asemenea, el a fost primul care a observat, tot în 1802 arcul electric obţinut între două bucăţi de cărbune „a cărui lumină foarte puternică de culoare albă putea lumina destul de intens spaţiul întunecat".

Numeroase şi importante lucrări privind dezvoltarea surselor chimice de curent sînt de asemenea legate de numele academicianului rus B. S. Iacobi.

Aşa după cum se ştie, primul care s-a ocupat de elementul Cu-Zn a fost Daniel a cărui publicaţie privind această problemă a apărut în 1836.

Un an mai tîrziu (1837) apare publicaţia lui Iacobi din care rezultă o înţelegere mai justă a mecanismului de reacţie din elementul Cu-Zn.

Ostwald în „Istoria electrochimiei" spune : „Daniel n-a reuşit să facă pasul hotărîtor cu toate că a fost aproape de el. El a remarcat că elementul său poate lucra timp îndelungat cu aceeaşi cantitate de acid sulfuric. Concluzia că în general nu trebuie neapărat numai acid sulfuric, nu a fost făcută de el".

Lămurind pentru prima dată în mod just rolul electroliţilor în elementele Cu-Zn, Iacobi a propus înlocuirea acidului sulfuric cu soluţie de clorură de amoniu, cît şi construcţia acestui element prin care se micşorează rezistenţa interioară.

De aceea, Iacobi trebuie să fie socotit coautor cu toate drepturile asupra pilei care astăzi se numeşte elementul Daniel Iacobi. Meritele lui B. S. Iacobi în domeniul surselor chimice de curent nu se limitează numai la crearea de noi elemente galvanice şi la analizarea mecanismului de funcţionare al acestora, ci şi în elaborarea metodelor de măsurare a forţei electromotoare şi a rezistenţei interioare.

Ideile lui Iacobi s-au dovedit fructuoase şi în afara graniţelor Rusiei. Astfel, în 1859 la propunerea sa, fizicianul francez Planté a început să lucreze la acumulatorii de plumb.

În căutarea surselor de energie electrică mai ieftine şi mai perfecţionate, au fost descoperite în modul acesta noi tipuri de elemente galvanice. În această privinţă se remarcă lucrarea lui P. R. Bogration care a propus încă din anul 1844 primul tip de element „uscat" obţinut prin adăogarea de nisip fin sau argilă la electrolitul elementului Cu-Zn.

Foarte interesantă este ideea elementului galvanic propus de Sosnovschi (1866) care posedă o forţă electromotrice foarte ridicată de 2,37 volţi.

Savantul rus P. W. Iablocicov, inventatorul luminei electrice, a construit o serie de elemente galvanice originale. El a construit elementul galvanic, avînd electrodul negativ din sodiu, care furniza nemaiîntîlnita forţă electromotoare de 2,5 volţi. Alt element galvanic extrem de interesant propus de Iablocicov este „elementul de combustibil" care constituie şi azi o problemă de actualitate.

Elementele galvanice deşi au asigurat o primă aplicaţie industrială a electrochimiei, totuşi ele au fost surse de energie electrică incomode şi destul de scumpe.

O largă răspîndire a electrochimiei aplicate este legată de perfecţionarea maşinilor dinam, care acţionate de o maşină cu abur, au furnizat energie electrică mai ieftină.

În anul 1836, tot Iacobi este acela care descoperă galvanoplastia şi ea a servit ca bază pentru prima aplicaţie industrială din lume a electrochimiei, la rafinarea electrolitică a cuprului (1847). Abia în 1867 acest procedeu a început să fie folosit în Anglia şi America şi, ceva mai tîrziu, în alte ţări.

De asemenea, prin descoperirea de către E. G. Fedorovschi (1867), a fabricării electrolitice a ţevilor de cupru, galvanoplastia cunoaşte o dezvoltare şi mai mare.

În 1869, E. Klein a elaborat procedeul de depunere electrolitică a fierului pentru obţinerea clişeelor necesare în tipografie. Lucrările asupra electrolizei fierului au stîrnit un viu interes în străinătate, ele fiind relevate de o serie de autori străini.

Cercetările în domeniul galvanotehnicii au fost continuate şi adîncite de mulţi oameni de ştiinţă sovietici printre care prof. V. I. Lainer şi I. V. Baimakov.

Introducerea electrochimiei pentru prima dată în industria chimică de bază, poate fi socotită începînd cu anul 1879, cînd specialiştii ruşi F. Vasciuc şi N. Glukov au obţinut în Germania patentul primului electrolizor pentru producerea clorului, hidrogenului şi hidroxidului de sodiu prin electroliza soluţiilor apoase a sării de bucătărie.

Oxigenul şi hidrogenul au fost obţinuţi pentru prima oară încă din anul 1789 prin descompunerea apei cu ajutorul curentului electric. Totuşi, timp de peste 100 ani, acest procedeu nu a avut nicio întrebuinţare practică folosind doar ca o demonstraţie de laborator. Abia în 1888 savantul rus D. A. Lacinov a construit primul aparat pentru obţinerea electrolitică a oxigenului şi hidrogenului. În brevetele sale, Lacinov a prevăzut obţinerea acestor gaze atît la presiune normală, cît şi la presiune ridicată; de asemenea el a propus băi prevăzute cu electrozi monopolari şi bipolari.

Primul patent pentru obținerea soluțiilor de hipoclorit a fost obținut de rușii Lidov și Tihomirov în 1883. Și în acest caz, datorită lipsei de interes a regimului țarist pentru propășirea științei, procedeul a fost realizat mai întîi în Germania și numai după aceea în Rusia.

Profesorul F. F. Reis de la Universitatea din Moscova a descoperit în 1807 noi fenomene provocate de acțiunea curentului electric continuu asupra soluțiilor diluate de electroliți și asupra suspensiilor cunoscute astăzi sub numele de electro-osmoză și electroforeză.

Lucrările efectuate de P. P. Fedotiev și V. P. Ilinski în perioada 1910—1912 în legătură cu cercetarea proprietăților fizico-chimice a topiturilor de alumină și fluorură de sodiu pentru obținerea electrolitică a aluminiului, au căpătat un renume mondial.

Trebuie amintit că școala de tehnologi electrochimiști întemeiată de P. P. Fedotiev a contribuit într-o mare măsură la dezvoltarea industriei electrochimice în U.R.S.S.

Hidrometalurgia și galvanotehnica în dezvoltarea lor au promovat o serie de probleme noi care s-au transformat în ramuri importante ale tehnologiei electrochimice.

Dintre acestea se remarcă obținerea pulberilor metalice începută de sovieticii : prof. V. V. Stender și N. P. Fedotiev și dezvoltată apoi de prof. Isgarișev, și cromarea dură și poroasă. Cromarea poroasă a apărut în U.R.S.S. pentru prima oară în 1943 datorită lucrărilor efectuate de cercetătorii sovietici M. B. Cerkez și Antonova. Calitățile excepționale pe care le-au oferit depunerile poroase de crom încă de la primele încercări, au determinat cercetarea mai amănunțită a acestui gen de cromare. Printre cei care au continuat cercetările în această problemă se pot număra de asemenea sovieticii L. I. Bogorad, E. L. Gakman, B. P. Siniutin și M. L. Pertovski.

Oamenii de știință ruși și sovietici au adus de asemenea o importantă contribuție și la dezvoltarea electrochimiei teoretice.

Astfel, observația făcută de B. S. Iacobi cu privire la schimbarea de semn a forței electromotoare a pilei compuse din electrozi de argint și cupru, atunci cînd argintul este scufundat în soluție de cianură de potasiu, și nu în soluție de azotat de argint așa cum se face de obicei, a fost folosită mai tîrziu ca argument în favoarea teoriei potențialelor de electrod elaborată de V. Nernst.

În lucrările sale, Iablocicov a adîncit studiul mecanismului de apariție a curentului electric în elementele galvanice și a precizat rolul depolarizanților, cauzele polarizației și autodescărcării elementelor.

B. S. Iacobi, împreună cu prof. E. H. Lenz de la universitatea din Petersburg, au descoperit în 1842 legea extrem de importantă pentru electrochimia aplicată a echivalenței dintre energia electrică și energia calorică exprimată prin cunoscuta ecuație :

$$Q = 0{,}24\ RI^2t.$$

În secolul al 19-lea, timp de cîteva decenii fenomenul de polarizație observat la electrozi, ca urmare a trecerii curentului electric, a constituit una din problemele de bază ale electrochimiei teoretice, problemă care a atras atenția multor savanți din acea vreme. În această problemă au o valoare deosebită cercetările savanților ruși E. H. Lenz și A. S. Saveliev.

Noțiunea de strat dublu electric a fost formulată pentru prima dată de Helmholz. Totuși, stratul dublu inițial al lui Helmolz era o abstracție matematică nelegată de nici o reprezentare fizică a mărimilor care determină valoarea saltului de potențial localizat în acest strat. Creierea de reprezentări fizice precise, privind natura stratului dublu electric a fost posibilă numai pe baza unei serii de cercetări teoretice și experimentale, dintre care un rol hotărîtor l-a avut determinarea capacității electrozilor. O contribuție evidentă în această privință sînt cercetările rușilor R. A. Kolli și A. P. Socolov.

Un aport prețios în dezvoltarea cunoștințelor de bază despre procesele de electrod l-a adus fizicianul rus N. P. Slughinov. În lucrarea sa „Teoria electrolizei" apărută în 1888, Slughinov, emite ipoteza că degajarea oxigenului la electroliză are loc prin descompunerea peroxidului care se formează intermediar la anodul de platin. Această ipoteză, după cum se știe, și astăzi are un rol principal în teoria supratensiunii oxigenului.

Deosebit de valoroase sînt lucrările cu caracter teoretic ale acad. sovietic A. N. Frumkin și colaboratorii săi cu privire la cinetica proceselor de electroni. Contribuția adusă de A. N. Frumkin, privind teoria fenomenului de supratensiune, de foarte mare importanță pentru electrochimie, a căpătat o largă recunoaștere în rîndurile celor mai de seamă electrochimiști din lume.

Problema coroziunii metalelor, de importanță covîrșitoare pentru dezvoltarea industriei, face parte din preocupările de bază ale electrochimiei. Cercetările acad. A. V. Kistiacovski, N. A. Isgarișev și G. V. Akimov în legătură cu teoria coroziunii metalelor și metodele de protecție, au permis științei sovietice să ocupe o poziție conducătoare în acest domeniu.

Asupra cromării poroase, devenită în ultima vreme una din cele mai importante aplicații în tehnica galvanică, s-au emis cîteva ipoteze pentru a explica din punct de vedere teoretic acest proces. În această privință se remarcă lucrările sovieticilor I. V. Arharov și A. C. Nemnonov.

Numai din aceste cîteva exemple arătate reiese clar deosebita însemnătate pe care o are contribuţia oamenilor de ştiinţă ruşi şi sovietici atît în dezvoltarea electrochimiei teoretice, cît şi a aplicaţiei ei în industrie. Numeroasele şi valoroasele lucrări de electrochimie ale cercetărilor ruşi şi sovietici constituie o sursă de bază şi un sprijin efectiv pentru munca de cercetare de specialitate în ţara noastră.

Bibliografie

1. *Lainer I. V., Kudriavţev T. N.*, Bazele galvanostegiei vol. I (Traducere din limba rusă), Bucureşti 1956.
2. *Vagramian T. A., Solovieva A. Z.*, Metodî issledovania proţessov electroosajdenia metallov, Moscova 1955.
3. *Frumkin N. A., Bajoţki S. V., Iofa A. Z., Kabanov N. B.*, Cinetica proceselor de electrod (Traducere din limba rusă) Bucureşti 1954.
4. *Homiacov G. V., Maşoveţ P. V., Cuzmin L. L.*, Tehnologia industriilor electrochimice (Traducere din limba rusă) Bucureşti 1953.
5. *Perţovski L. M.*, Poristoe hromirovanie, Moscova — Sverdlovsk, 1949.
6. *Frumkin A. N.*, Uspehi himii, 1953, nr. 3, 355.
7. *Fedotiev P. N.*, Jurnal pricladnoi himii, 1949, nr. 7, 1045.
8. *Zapan M.* Rolul savanţilor ruşi şi sovietici în dezvoltare. industriei electrochimice, Revista de Chimie nr, 5. 1951.

OBŢINEREA SĂRURILOR DE POTASIU ŞI A CLINCHERULUI DE CIMENT PORTLAND DIN ROCI INDIGENE

Ing. P. Potop şi dr. Sanda Lupan

SĂRURILE de potasiu se găsesc răspîndite în natură, sub diverse forme : ca săruri solubile în zăcămintele de sare gemă sau în apa lacurilor şi marilor, sub formă de combinaţii, în special silicaţi şi hidrosilicaţi, în diverse zăcăminte de mică, feldspat, granite, precum şi în cenuşa diferitelor plante sau în cojile unor seminţe (floarea soarelui, orez etc.).

În ţara noastră, zăcămintele care prezintă interes sînt feldspaţii din pegmatite şi granitele cu un conţinut de 5—11 % K_2O, precum şi nisipurile glauconitice în care, sub forma unor hidrosilicaţi, potasiul se găseşte în concentraţie de 3—6 % K_2O; marnele şi argilele în care K_2O apare în concentraţii reduse, ar putea constitui de asemenea o sursă indigenă de săruri de potasiu, ca şi deşeurile de mică de la exploatările de mică. Pe linia valorificării deşeurilor, s-a stabilit posibilitatea obţinerii în ţara noastră a sărurilor de potasiu din cenuşile plantelor [1] sau a seminţelor [2].

Cerinţele crescînde ale unei agriculturi intensive precum şi lipsa unor exploatări de săruri potasice solubile din care să se poată extrage printr-un procedeu simplu sărurile necesare, au determinat studierea posibilităţilor de obţinere a acestor săruri şi din alte zăcăminte indigene.

Astfel prof. M. Savu [3], a aplicat procedeul de extragere a K_2O din silicaţi, prin metoda autoclavării în prezenţa varului [4], [5], [6], [7], obţinînd la granitele indigene randamente pînă la 90 % K_2O solubilizat.

Colectivul de sub conducerea regretatului Acad. prof. Gh. Spacu, din cadrul Centrului de Cercetări Chimice al Academiei R.P.R., a stabilit în laborator şi pilot condiţiile de prelucrare a rocilor de tipul feldspaţilor plagioclazi pe linia obţinerii clorurii de potasiu, prin calcinarea la 850...900°C a amestecului de una parte feldspat cu una parte $CaCl_2$ în prezenţa a 2,5 parţi carbonat de calciu ca material inert. Clorura de potasiu formată (cu randamente de 84—85 %), este solubilizată împreună cu clorura de sodiu şi excesul de clorură de calciu de care se separă apoi prin cristalizare fracţionată, obţinîndu-se final o sare cu 95—98 % KCl [8].

Ca o perfecţionare a procesului anterior, colectivul de mai sus a studiat varianta calcinării amestecului la 1 300°C cînd se produce volatilizarea KCl formată (cu randamente de 85—88 %) care se poate capta în camera de praf sau desprăfuitoare speciale (electrice sau umede). Materialul însoţitor, în urma unui dozaj adecvat la temperatura de lucru, dă naştere unui clincher de ciment de bună calitate [9], [28].

În cadrul Comitetului Geologic s-au executat lucrările de valorificare a nisipurilor glauconitice pentru extragerea K_2O conţinut, prin tratare la cald cu acizi minerali, obţinîndu-se randamente de solubilizare a K_2O de 75—81 %, [10].

În faţa cerinţelor mărite de săruri de potasiu, atît pentru îngrăşăminte chimice, cît şi pentru industria chimică, se impunea necesitatea studierii unui procedeu care să producă săruri de potasiu, la un preţ cît mai scăzut, folosind materiile prime indigene. Pe această linie, avînd la bază lucrările executate de colectivul Academiei R.P.R., am studiat procedeul de obţinere a clorurii de potasiu prin volatilizare dintr-un amestec cu conţinut ridicat de K_2O, din care rezultă concomitent şi un clincher de ciment. Ca materii prime potasice s-au folosit nisipurile glauconitice singure sau în amestec cu feldspaţii plagioclazi sau marne care prezintă zăcăminte importante în ţara noastră.

Nisipul glauconitic prezintă avantaje ca materie primă deoarece :

— feldspaţii plagioclazi se exploatează în galerii cu folosire de explozivi, şi este o rocă ce

se macină cu greutate ; zăcămintele sînt depărtate de fabricile de ciment :

— nisipul glauconitic prezintă zăcăminte mari, chiar la suprafaţa solului, putîndu-se exploata la zi, fără cheltuieli mari, prin metode hidro ;

— se găseşte în apropierea fabricilor de ciment ;

— se găseşte chiar în zăcămînt sub formă destul de fină, astfel că nu mai necesită cheltuieli de sfărîmare şi datorită friabilităţii sale se macină cu un consum mic de energie ;

— se pretează a fi materie primă la fabricarea cimentului la dozaje de doi componenţi în cazul unor calcare cu conţinut mic de silice, înlocuind cu succes argila.

Comparînd cele două procedee de obţinere a clorurii de potasiu din feldspaţi, executate de către colectivul Academiei R.P.R. [9], rezultă că procedeul de antrenare a clorurii de potasiu prin volatilizare cu obţinerea concomitentă a unui clincher de ciment, prezintă următoarele avantaje :

— printr-un dozaj adecvat se poate forma un clincher de ciment direct din prima ardere, fără altă prelucrare ;

— procesul tehnologic este acelaşi cu al fabricării cimentului care este bine cunoscut în ţara noastră ;

— sărurile de potasiu se volatilizează cu un randament de 90—95 % ;

— consumul de $CaCl_2$ este cel stoechiometric pentru oxizii alcalini (K_2O şi Na_2O) existenţi în şarje.

$CaCl_2$, care este un mineralizator în procesul de clincherizare, provoacă :

— scăderea temperaturii de clincherizare la circa 1 300°C faţă de 1 450...1 500°C cît este necesar pentru clincherele obişnuite, duce implicit la micşorarea consumului de combustibil ;

— clincherizarea în bune condiţii a amestecului, cu volatilizarea aproape completă a sărurilor alcaline ;

— obţinerea, fără un dozaj pretenţios a cimenturilor cu rezistenţe mari la compresiune, chiar după primele trei zile ;

— sărurile de potasiu captate în camerele de praf sau în desprăfuitorul umed nu conţin un exces de $CaCl_2$, lucru care uşurează separarea lor din soluţie ;

— în locul cenuşei de pirită folosită în lucrările Academiei, pentru corectarea modulului de alumină, am folosit amestecul de nisip glauconitic (care conţine 13—14 % Fe_2O_3 şi 3—6 % K_2O) şi feldspat plagioclaz (cu 20 % Al_2O_3 şi 8—11 % K_2O), rezultînd o concentraţie mărită în K_2O şi avînd astfel posibilitatea să mărim şi cantitatea de K_2O volatilizată.

Lucrări de laborator

Materiile prime folosite au fost :

— roca feldspatică ce se prezintă sub forma unor bucăţi de mărime variabilă, de culoare albă cu nuanţe roz-gălbui, avînd o mare compactitate şi un clivaj pe feţele laterale ;

— nisipul glauconitic care este un hidrosilicat de fier şi potasiu cu formula probabilă $K_2O(MgOFeO)\ Fe_2O_3Al_2O_3\ 8SiO_2 \cdot 3H_2O$, de culoare verzuie-neagră ce apare ca un nisip cu granule sub 0,1 mm ce se găseşte chiar la suprafaţa solului sub o descopertă subţire de argilă.

Materiile prime folosite, fin măcinate astfel ca să dea un reziduu de maximum 10 % pe sita cu 4 900 ochiuri/cm², au avut următoarea compoziţie chimică :

	PC	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Roca feldspatică	0,22	65,94	20,74	0,3	0,77	0,22	7,9	4,0
Nisip glauconitic I	0,3	61,8	5,0	11,6	1,80	3,6	4,9	0,4
Nisip glauconitic II	5,19	68,4	5,6	13,2	1,60	2,1	3,17	0,3

Ca material inert s-a folosit carbonatul de calciu deşeu din industria sodei calcinate, iar ca mineralizator soluţia de clorură de calciu.

Pentru obţinerea unui clincher de ciment bun, la dozarea materialelor în şarjă s-a ţinut seama atît de compoziţia lor chimică, cît şi de pierderile la calcinare. În tabelele 1 şi 2 se dau cîteva tipuri de calcul al dozajului făinei pentru clincher, în funcţie de materiile prime folosite.

Pentru urmărirea volatilizării potasei existente în făina brută, s-au calcinat diverse amestecuri, fie cu dozaj adecvat formării clincherului, fie cu dozaj incomplet (lipsă Fe_2O_3) ca la probele nr. 4 şi 5 din tabela 3 ; în toate cazurile s-a obţinut o volatilizare înaintată, indiferent de dozajul materiilor.

Rezultatele încercărilor în fază de laborator se redau în tabela 3, în care pentru comparaţie s-au înscris şi cîteva din datele trecute în tabela 5 din articolul în curs de publicare la Academia R.P.R. [9].

Pe lîngă nisipul glauconitic folosit ca materie primă se pot întrebuinţa ca materii auxiliare pentru corectarea modulilor, argilă, feldspat, cenuşă de pirită sau bauxită. Indiferent de materialele folosite, dacă se calculează compoziţia amestecului în funcţie de compoziţia chimică a materialelor, se poate obţine un clincher ce se încadrează în domeniul clincherului Portland. La aproape toate probele de laborator, randamentul de volatilizare a K_2O este peste 80 %, ceea ce arată că volatilizarea nu depinde de dozaj. Timpul prelungit de calcinare nu influenţează pozitiv volatilizarea, timpul de 30 de minute fiind suficient. Un exces de $CaCl_2$ peste cantitatea stoechiometrică (faţă de K_2O şi Na_2O) nu ridică randamentul de volatilizare. O sinterizare a materialului ce se

produce în cazul unei ridicări bruşce a temperaturii peste limita de 1 300°C impiedecă volatilizarea KCl prin înglobarea în masa topită (proba 8 şi 9 din tabela 3), dar permite totuşi o volatilizare de peste 80 %.

Din lucrările executate de Academia R.P.R. la calcinarea feldspaţilor la 800°C s-a dovedit influenţa pozitivă a atmosferei oxidante asupra procesului de formare a HCl şi Cl din $CaCl_2$ [9], [11], care favorizează formarea KCl ce se volati-

Tabela 1

CALCULUL DOZAJULUI FĂINEI PENTRU OBŢINEREA UNUI CLINCHER DE CIMENT PORTLAND

Material	Felul şi cantitatea de material din amestec			Compoziţia chimică a materialelor %				
	Felul	kg	%	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	PC
Feldspat	Necalcinat	94	9,7	66	20	—	1	13
	Calcinat			76	22,9	—	1,1	—
	Calcinat	81,8		62,1	18,8	—	0,9	—
Nisip glauconitic	Necalcinat	96	9,9	69	8	18	—	5
	Calcinat			72,5	8,5	19	—	—
	Calcinât	91,2		66,1	7,8	17,3	—	—
Carbonat de calciu	Necalcinat	750	77,4	2	1	—	54	43
	Calcinat			3,5	1,5	—	95	—
	Calcinat	428		15,0	6,4	—	406,6	—
Clorură de calciu	Necalcinat	28,8	3,0	—	—	—	50	50
	Calcinat	—	—	—	—	—	100	—
	Calcinat	14,4	—	—	—	—	14,4	—
Total material necalcinat		968,8						
Total material calcinat		615,4		143,2	33,0	17,3	421,9	—
Compoziţia clincher				23,2	5,36	2,81	68,61	

Indice de saturare $K = 0,94$
Modul de alumină $M_{Al} = 1,19$
Modul silicic $M_{Si} = 2,84$

Tabela 2

CALCULUL DOZAJULUI FĂINEI PENTRU OBŢINEREA UNUI CLINCHER DE CIMENT PORTLAND ÎN INSTALAŢIA INDUSTRIALĂ

Material	Felul şi cantitatea de material din amestec			Compoziţia chimică a materialelor %				
	Felul	kg	%	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	PC
Nisip glauconitic	Necalcinat	21,4	13,55	68,4	5,6	13,3	1,5	11,2
	Calcinat	—		77,1	6,3	14,8	1,8	—
	Calcinat	19		14,62	1,22	2,81	0,35	—
Marnă	Necalcinat	13,9	8,82	48,46	17,45	11,8	8,6	13,6
	Calcinat	—		56,1	20,2	13,7	10,0	—
	Calcinat	12		6,74	2,41	1,65	1,2	—
Calcar	Necalcinat	119,3	76,0	1,4	0,05	0,65	54,4	43,5
	Calcinat	—		2,5	0,1	1,14	96,3	—
	Calcinat	67,5		1,69	0,07	0,75	65,0	—
$CaCl_2$ stoechiometric	Necalcinat	3,0	1,63	—	—	—	50	50
	Calcinat	—		—	—	—	100	—
	Calcinat	1,5		—	—	—	1,5	—
Total material	Necalcinat	157,6						
Total material	Calcinat	100,5		23,05	3,70	5,21	68,11	—

Indice de saturare $K = 0,91$
Modul de alumină $M_{Al} = 0,72$
Modul silicic $M_{Si} = 2,62$

K

Tabela 3

REZULTATUL ÎNCERCĂRILOR DE VOLATILIZARE A KCl ÎN LABORATOR

Nr. crt.	Componenţi făină brută	Temp. calc. °C	Timp. calc. min	Rand. volat. %	K_2O în clincher	Aspect clincher
1	Feldspat, $CaCO_3$ Cenuşă pirită $CaCl_2$ stoechiom.	1 300	30	96,7	0,07	Granule negre
2	Idem cu $CaCl_2$ exces 100 %	1 280	30	91	0,19	Granule negre
3	Idem cu $CaCl_2$ stoechiom. pentru K_2O	1 280	30	82	0,38	Granule bine clincherizate
4	Feldspat $CaCO_3$ $CaCl_2$ exces 300 %	1 200	30	78	0,29	Praf neclincherizat
5	Idem cu $CaCl_2$ stoechiom.	1 200	30	91	0,21	Praf neclincherizat
6	Feldspat glauconit. $CaCO_3$, $CaCl_2$ exces 300 %	1 260	30	88	0,21	Praf neclincherizat
7	Feldspat glauconit $CaCO_3$, $CaCl_2$ exces 300 %	1 260	60	91	0,14	Clincher negru
8	Feldspat glauconit $CaCO_3$, $CaCl_2$ exces 300 %	1 320	30	87	0,21	Topitură
9	Feldspat glauconit $CaCO_3$, $CaCl_2$ exces 300 %	1 320	60	81	0,31	Topitură
10	Glauconit, argilă bauxitică, $CaCO_3$, $CaCl_2$, stoechiom.	1 300	60	91	0,08	Material bine clincherizat cu granule negre
11	Idem cu $CaCl_2$ exces 300 %	1 300	60	92	0,07	

lizează cu mai multă uşurinţă ca K_2O. La calcinarea amestecurilor la 1 300°C, cu cantitatea stoechiometrică de $CaCl_2$ nu s-a observat influenţa atmosferei oxidante din cuptor. Totuşi, lipsa oxigenului în gazele din cuptor împiedică formarea KCl şi deci volatilizarea potasei existente; acest lucru s-a pus în evidenţă prin adaos de cocs în şarje, care pe lîngă faptul că a împiedicat volatilizarea la 1 320°C, a împiedicat şi clincherizarea amestecului.

Prin folosirea celor două roci potasice care îşi compensează conţinutul de Al_2O_3 şi Fe_2O_3 s-a putut ridica conţinutul de K_2O teoretic din amestecul calcinat pînă la 1,73 % — 2 %, care este de aproximativ trei ori mai mare ca al amestecurilor normale de la fabricile de ciment, unde conţinutul teoretic este de 0,5—0,6 % K_2O. După datele din literatură [13] nisipurile glauconitice mai prezintă un avantaj faţă de feldspaţi prin faptul că potasiul conţinut se volatilizează cu mai multă uşurinţă.

Urmărirea volatilizării K_2O sub formă de KCl s-a făcut prin dozarea K_2O rămas în materialul calcinat.

Problema captării KCl din gazele de ardere unde se găseşte sub forma unei ceţe fine, este arătată în literatură [14], [15], [16], [17], [18], ca o problemă dificilă, ceaţa pierzîndu-se în atmosferă. După ultimile date din literatură, filtrele electrice au dat rezultate mulţumitoare la captarea ceţei de KCl ce se antrenează odată cu gazele [19], [20], [25], [26], [27]

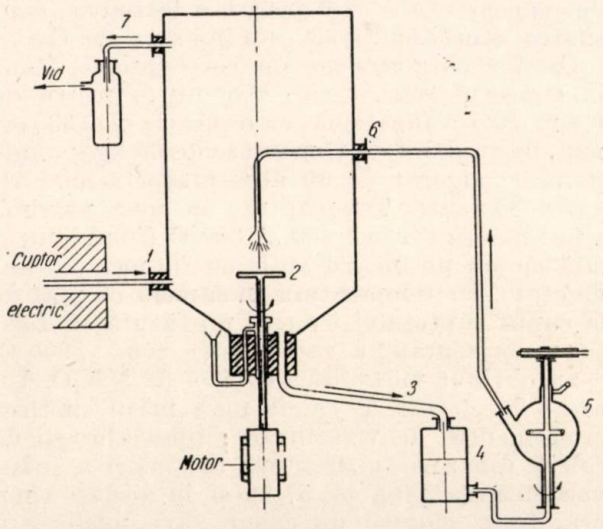


Fig. 1. Aparat de laborator pentru absorbţia ceţei de KCl din gazele de ardere.

1 — intrarea gazelor calde cu ceaţă de KCl: *2* — discul de pulverizare a soluţiei de absorbţie; *3* — scurgerea soluţiei de absorbţie; *4* — vas tampon pentru soluţia de absorbţie; *5* — pompă de recirculare a soluţiei; *6* — intrarea soluţiei de absorbţie; *7* — ieşirea gazelor purificate.

Sistemele umede de captare (pentru purificarea gazului) indicate în literatură [20], [21], [22], nu au putut fi încercate în laborator. Sistemele mai simple, turn cu stropire sau scrubere cu inele Raschig [25], [26] nu au reținut decît particule mari de praf dar nu și ceața de KCl. Scruberul umplut cu cocs a dat rezultate mai bune, însă nu mulțumitoare. Sistemul care a dat rezultate bune în laborator la captarea clorurii de potasiu din gaze, a fost un tip de pulverizator atomizor, creat de noi în acest scop , în care soluția de spălare este transformată într-o ceață fină ce întîlnește în echicurent gazele de ardere cu ceața de KCl. În acest aparat reținerea clorurii de potasiu a fost totală. În laborator s-a folosit aparatul indicat în fig. 1.

Discul care produce pulverizarea soluției a avut o turație de 10 00 — 15 000 rot/min. Aparatul la o funcționare continuă preia și căldura gazelor, făcînd și funcțiunea de evaporator; în felul acesta soluția se poate concentra prin recirculare, trecînd apoi la cristalizare.

Lucrări în fază pilot

Pentru verificarea comportării amestecului de nisip glauconitic și feldspat, carbonat de calciu și clorură de calciu la calcinarea în cuptorul rotativ în vederea obținerii clincherului de ciment cu conținut redus în alcali, s-a folosit instalația pilot ICECHIM de la Ocna Mureșului, formată din concasor, moară cu bile discontinuă, omogenizator și granulator, cuptor rotativ de de 7 m lungime, încălzit cu arzător cu gaz metan.

Materia primă a fost omogenizată cu cantitatea de calcar ce rezultă din calculul clincherului pentru un grad de saturație de maximum 0,9. Făina brută a fost granulată cu soluția de $CaCl_2$ de concentrație aleasă pentru a introduce cantitatea stoechiometrică sau în exces de $CaCl_2$.

Calcinarea granulelor de 5—10 mm s-a făcut în cuptorul rotativ care are un diametru de 0,8 m, care a funcționat cu o turație de 0,33 rot/min, la un debit de alimentare de 60 kg granule pe oră, asigurat de un alimentator celular cu patru sectoare. Temperatura în zona maximă a fost menținută la 1 250...1 300°C (fiind controlată cu un pirometru optic cu filament incandescent), iar temperatura în camera de praf de la capul cuptorului (ce este prevăzută cu două șicane orizontale) a variat între 800 . . . 900°C. S-au obținut volatilizări de 85—88 %K_2O. Un exces de clorură de calciu nu a mărit simțitor randamentul de volatilizare; lipsa clorurii de calciu din amestecul supus calcinării a redus volatilizarea pînă la 57 % și în același timp prin lipsa clorurii de calciu care micșorează temperatura de clincherizare, clincherul obținut a fost de calitate mult inferioară, după cum a reieșit și din datele obținute la calcinarea feldspaților [9]. Și în încercările în fază pilot, s-a observat că volatilizarea KCl nu este dependentă de proporțiile componenților din făina brută supusă calcinării. Rezultatele încercărilor în fază pilot sînt redate în tabela 4, în care, pentru comparație au fost trecute și cîteva date de volatilizare a KCl din feldspați [9].

Tabela 4

INCERCĂRILE ÎN FAZĂ PILOT PENTRU OBȚINEREA CLINCHERULUI DE CIMENT DIN MATERII PRIME POTASICE

Nr. crt.	Componenții făinei brute	Timp calcinare minute	Temperatura calcinare °C	K_2O rămas în clincher %	Randament volatilizare %
1	Feldspat, carbonat de calciu, cenușă de pirită, $CaCl_2$ steochiometric	20	1 280	0,24	88
2	Idem cu $CaCl_2$ exces 200 %	20	1 300	0,24	88
3	Idem	40	1 300	0,29	86
4	Feldspat, glauconit, carbonat de calciu, $CaCl_2$ stoechiometric	20	1 300	0,31	82
5	Feldspat, glauconit, carbonat de calciu, $CaCl_2$ stoechiometric	20	1 300	0,38	78
6	Idem cu $CaCl_2$ în exces	40	1 280	0,44	74
7	Feldspat, glauconit, var, $CaCl_2$ stoechiometric	40	1 300	0,25	87
8	Glauconit, bauxită, carbonat de calciu, $CaCl_2$ exces 100 %	40	1 300	0,27	80
9	Feldspat, carbonat de calciu, bauxită, cenușă de pirită, fără $CaCl_2$	40	1 300	0,94	57

Din cauza lipsei instalației pentru captarea prafului antrenat de gaze, volatilizarea K_2O sub formă de KCl s-a urmărit numai prin conținutul de K_2O din clincher. Antrenarea KCl din cuptor s-a putut observa prin fumul alb ce se degaja pe la capul cuptorului. O parte din KCl antrenată din cuptor s-a depus în camerele de praf. În primele camere de praf s-a depus însă materialul necalcinat, antrenat din cuptor de curentul gazelor. În ultima cameră, unde gazele se mai răcesc însă, deși viteza lor este aceeași, praful conține totuși o cantitate mărită de K_2O sub formă de clorură de potasiu solubilă. Analizele prafului captat în cele cinci camere de praf ale cuptorului de la Ocna Mureș sînt redate în tabela 5.

După datele din literatură [12], s-ar putea obține o mărire a concentrației în K_2O în gazele ce ies din cuptor, printr-o recirculare a prafului depus în camerele de praf.

Clincherele obținute, din nisip glauconitic sau amestec de nisip glauconitic și feldspați, în experimentările în fază pilot, nu au avut condiții optime pentru formarea constituenților

valoroşi ai cimentului (C_3S şi C_2S), datorită lungimii reduse a cuptorului, care nu a permis formarea zonelor specifice cuptoarelor de ciment. Deşi aceasta a determinat un timp redus

Tabela 5

ANALIZA PRAFULUI CAPTAT IN CAMERELE DE PRAF ALE CUPTORULUI DIN INSTALAŢIA PILOT

Şarjele din camera		% K_2O solubil în apă	% K_2O total	$\frac{K_2O \text{ sol.} \cdot 100}{K_2O \text{ total}}$	% CaO sol. apă	$\frac{Na_2O \text{ sol}}{Na_2O \text{ total}}$
Experim. 1	1	1,45	2,28	64	3,08	—
	2	1,50	2,98	51	2,4	—
	3	1,34	3,05	44	2,69	—
	4	1,45	2,30	63	2,69	—
	5	3,67	4,39	84	5,66	—
Experim. 2	1	2,23	4,20	53	—	—
	2	2,78	4,25	65	—	—
	3	2,45	3,60	69	—	—
	4	3,26	3,72	87	—	—
	5	6,96	7,44	97	—	—
Experim. 3	1	0,86	0,92	93	—	0,76/1,51
	2	1,27	1,46	87	—	1,75/2,90
	3	0,74	0,98	75	—	0,70/1,94
	4	3,19	3,60	87	—	2,94/3,32
	5	3,58	3,98	90	—	3,45/3,67

de şedere a materialului în zona de temperatură maximă (20 de minute la turaţie mijlocie), volatilizarea sărurilor alcaline s-a făcut suficient de bine (randamente pînă la 88 %), dovedind uşurinţa cu care se face volatilizarea. Aceste clinchere supuse probelor fizico-mecanice pentru cimenturi, la laboratorul fabricii de ciment „Victoria Socialistă", au prezentat pe lîngă o bună constanţă la volum şi rezistenţe superioare, după cum se vede în tabela **6**, verificîndu-se astfel datele din literatură care arată că se pot obţine cimenturi cu rezistenţe iniţial mari, care se pretează la betonări rapide [24], [9].

Tabela 6

ANALIZELE FIZICO-MECANICE ALE CLINCHERELOR OBTINUTE IN FAZĂ PILOT DIN MATERII PRIME POTASICE

Nr. crt.	Indice de saturare	Rezistenţa în kg/cm² la					
		Tracţiunea la:			Compresiune la:		
		3 zile	7 zile	28 zile	3 zile	7 zile	28 zile
2	0,8	28,6	34,7	36	292	405	465
3	0,8	37,6	40,6	40,5	354	420	477
4	0,94	29	28,6	31	290	393	413
5	0,94	25,2	29	32,2	358	378	382
6	0,94	36,2	36,3	45,7	393	496	596
7	0,94	39	39	40,2	420	485	517
8	0,94	39,7	44,5	45	461	524	557
9	0,81	7,2	11,5	23,2	35	61	97

Incercări în fază semiindustrială

Avînd în vedere că nisipul glauconitic revine la un preţ mai mic faţă de feldspaţii plagioclazi şi ţinînd seama de faptul că zăcămintele de nisipuri glauconitice (nisipuri verzi) se găsesc în apropierea fabricilor de ciment, am executat încercările în fază semiindustrială numai cu nisip glauconitic.

Încercările executate la una din fabricile de ciment mai mici din ţara noastră au fost făcute pe baza datelor culese în încercările în pilot şi au avut drept scop :

— urmărirea comportării nisipului glauconitic în fază de măcinare şi omogenizare industrială ;

— urmărirea comportării în cuptor industrial a făinei brute cu conţinut ridicat în alcali ;

— urmărirea modului de clincherizare în cuptorul industrial al făinei brute în prezenţa clorurii de calciu ca mineralizator şi agent clorurant ;

— urmărirea comportării în cuptorul de clincherizare a pastei cu 40 % apă (faţă de granulele uscate care s-au folosit la experimentarea din fază pilot) în ceea ce priveşte volatilizarea K_2O ;

— verificarea temperaturii de clincherizare a făinei cu conţinut ridicat în alcali ;

— verificarea calităţii clincherului şi cimentului rezultat din materii prime cu conţinut ridicat de potasiu ;

— urmărirea conţinutului de alcali în clincherul rezultat în vederea determinării, dacă noul procedeu asigură obţinerea unui clincher de calitate superioară cu conţinut redus în alcali, precum şi dacă potasiul existent în făină se volatilizează complet.

Nu s-a captat clorura de potasiu volatilizată, deoarece la fabrica de ciment la care s-a lucrat nu a existat aparatura corespunzătoare. Camera de praf existentă la cuptor a avut o secţiune mică, astfel că nu au fost create condiţii optime pentru depunerea unui praf bogat în K_2O. Prin mărirea secţiunii camerelor de praf s-ar putea capta un praf îmbogăţit cu circa 1/3 din totalul sărurilor de potasiu volatilizate, în cazul că nu este posibilă captarea totală în sisteme perfecţionate.

Schema instalaţiei industriale, folosite la prelucrarea nisipurilor glauconitice pe linia obţinerii, cimentului este redată în fig. 2.

Materiile prime folosite în încercarea semiindustrială au fost :

— nisipul glauconitic cu următoarea compoziţie chimică : PC 5,19 ; SiO_2 68,4 ; Al_2O_3 5,6 ; Fe_2O_3 13,2 ; CaO 1,6 ; MgO 2,1 ; K_2O 3,17 ; Na_2O 0,3 ;

— calcarul folosit a fost calcarul roşu din cariera fabricii care a avut următoarea compoziţie chimică : PC 43,5 ; SiO_2 1,4 ; Al_2O_3 0,05 ; Fe_2O_3 0,65 ; CaO 54,4.

Datorită conţinutului ridicat de Fe_2O_3 al nisipului glauconitic s-a corectat amestecul cu marnă folosită curent la fabrica respectivă de ciment, pentru a se obţine un clincher de ciment Portland. Marna folosită a avut următoarea compoziţie chimică medie : PC 8,08 ;

SiO_2 48,46 ; Al_2O_3 17,45 ; Fe_2O_3 11,82 ; CaO 6,98 ; MgO 1,66 ; K_2O 1,42 ; SO_4 2,92.

Dozajul celor trei materiale s-a făcut conform tabelei 2. Instalaţia fabricii a fost folosită ca

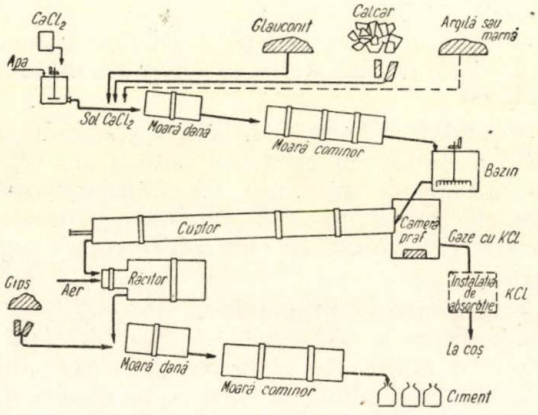


Fig. 2. Obţinerea în instalaţie industrială a cimentului portland din nisip glauconitic, fără absorbţia KCl.

atare, fără nici o modificare. Nisipul glauconitic şi clorura de calciu solidă au fost dozate pe aceeaşi farfurie dozatoare de la moara umedă pe care se doza şi amestecul de calcar şi marnă (dozate la concasare). Nu s-a folosit sistemul de amestecare cu apă pentru marnă, din lipsa unui dozator pentru barbotina de marnă. Pasta rezultată din moară şi introdusă în bazinul de omogenizare a avut următoarele caracteristici : 37—41 % H_2O şi 72,3—74,18 % $CaCO_3$ faţă de 72,07 % cît era necesar pentru un clincher cu grad de saturaţie K = 0,91. Pasta a prezentat un reziduu de 0,5—0,9 pe sita cu 4 900 ochiuri/cm².

Bazinul de pastă nefiind prevăzut cu ţevi pentru omogenizarea pastei prin barbotarea aerului pe lîngă omogenizarea mecanică, a îngreunat lucrul prin tendinţa de depunere a pastei în bazin. Pasta a fost corectată prin alimentarea morii umede fără a se face alte corecţii.

Pasta a fost calcinată în cuptorul rotativ industrial cu următoarele caracteristici :

Lungime 27 m.
Diametrul 1,8 m.
Diametul zonei lărgite 2,1 m pe o lungime de 8,2 m.
Turaţia 1—1,2 rot/min.
Căptuşeala RC 73—75.
Înclinaţia 4 %.
Debit de clincher 30 t/24 h.

Spre deosebire de încercările în fază pilot, arderea s-a făcut cu un arzător cu păcură. În cuptor s-a menţinut temperatura de 1 280... 1310°C, gazele din cuptor avînd următoarea compoziţie :

15,9—16,2 % CO_2.
4,4—5,6 % O_2.
Lipsă CO.
Restul N_2 şi H_2O.

În tot timpul arderii materialului (3 zile) nu s-au produs lipiri în cuptor şi nici nu s-au format inele. Volatilizarea clorurii de potasiu s-a făcut cu randamente mai bune (în medie 91 %) decît în încercările în fază pilot (80—88 %) deşi făina brută a conţinut SO_4 care după datele din literatură [25] impiedică volatilizarea sărurilor de potasiu.

Clincherul rezultat s-a prezentat ca nişte granule omogene de culoare cenuşie — neagră, omogene în interior, avînd o greutate litrică de 1 480—1 600 g/l.

Din cauza condiţiilor speciale de lucru impuse de instalaţie, clincherul care a ieşit din cuptor nu a mai fost răcit decît parţial, fiind trecut direct la moara de ciment.

Clincherul obţinut a fost măcinat în sistemul celor două mori de ciment — dană şi cominor —, cu un adaos de 4 % gips, cimentul rezultat avînd o fineţe înaintată (reziduu 3—5 % pe sita cu 4 900 ochiuri/cm²).

Compoziţia chimică a clincherului şi cimenturilor obţinute este redată în tabelele 7 şi 8, unde pentru comparaţie sînt redate şi analizele unor clinchere şi cimenturi normale de la diverse fabrici din ţară. Se observă că cimenturile obţinute din nisipul glauconitic se încadrează în cimenturile Portland după cum reiese şi din plasarea acestor clinchere şi cimenturi pe diagrama Rankin.

Rezultatele analizelor fizico-mecanice ale probelor de ciment din nisipul glauconitic au fost executate de ICIMC şi sînt redate în tabela 9,

Tabela 7

ANALIZE DE CLINCHER COMPARATIVE

Procent componenţi	Norm Ideal	ASTM Ideal	Sondă ideală	Norm Turda	Din glauconit			
					1	2	3	4
PC	0,85	0,85	0,61	0,76	1,7	0,7	0,25	2,16
SiO_2	22,21	22,03	21,95	21,48	22,25	23,0	22,9	22,89
Al_2O_3	6,11	5,19	6,5	6,66	—	5,92	4,87	6,19
Fe_2O_3	4,01	4,56	4,05	3,14	—	4,58	4,68	4,11
CaO	65,1	64,96	66,22	66,54	—	64,54	95,92	63,77
MgO	1,25	1,35	1,12	0,78	—	1,32	1,55	1,15
K_2O	0,49	0,18	0,55	—	0,10	urme	0,27	0,12
Alc. total	1,0	0,44	1,0	—	—	urme	0,58	0,27
Insol. în HCl	0,6	0,67	0,51	0,4	0,3	0,2	0,2	0,62
SO_4	—	—	—	urme	urme	urme	0,11	urme
CaO liber	—	—	—	—	—	lipsă		

în comparaţie cu cimenturile de la fabrica „Ideal" şi „Victoria socialistă".

Se observă din aceste tabele că cimenturile obţinute experimental din nisip glauconitic siloz 15, siloz 19 se încadrează în cimenturile normale, ceea ce dovedeşte că prin schimbarea materiilor prime şi a micşorării temperaturii de clincherizare prin adaos de mineralizator ($CaCl_2$), calitatea cimentului nu se schimbă, ci se îmbunătăţeşte. Trebuie luat în consideraţie că modulii cimentului pot fi conduşi după dorinţă prin dozaj, astfel ca la un dozaj îngrijit să se obţină clinchere cu rezistenţe destul de ridicate.

În ceea ce priveşte conţinutul în alcali al clincherelor şi cimenturilor, acesta este cu mult mai mic la procedeul cu clorură de calciu. Ţinînd seamă că făina brută a avut un conţinut de alcali mult mai ridicat decît făinile brute ale fabricilor de ciment, iese în evidenţă şi mai bine influenţa pozitivă a adaosului de clorură de calciu asupra volatilizării sărurilor alcaline.

Tabela 8

ANALIZA COMPARATIVĂ A CIMENTURILOR

Procent componenţi	BSS — ideal	Sondă — ideală	Normal — Victoria Socialistă		Din nisip glauconitic			
			1	2	1	2	3	4
PC	1,62	1,28	—	—	1,31	1,5	1,51	2,34
SiO_2	22,4	22,11	21,05	20,86	22,87	22,8	23,11	22,64
Al_2O_3	5,82	5,35	6,98	7,33	51	5,54	5,81	5,11
Fe_2O_3	4,17	4,28	2,88	2,97	44	4,06	4,24	4,14
CaO	62,15	63,36	66,5	66,25	62,72	62,93	62,65	61,16
MgO	1,42	1,05	—	—	1,67	1,53	1,30	1,42
K_2O	0,50	0,42	—	—	0,11	0,15	urme	0,22
Alc. total.	0,53	0,61	—	—	0,28	0,3	urme	0,52
Ins. în HCl	1,0	1,15	—	—	1,33	1,0	0,88	1,17
SO_4	—	—	—	—	—	—	—	2,5
CaO liber	—	—	—	—	—	—	—	lipsă

Tabela 9

CARACTERISTICILE FIZICO-MECANICE ALE CIMENTURILOR

Caracteristica		Probă siloz 15	Probă siloz 19	Ciment ASTM Ideal	Ciment Victoria Socialistă 1	Ciment Victoria Socialistă 2	Ciment sondă Ideal
Procent reziduu/4 900		2,7	4,4	4,8	13	10	7,5
Constanţă volum		bună	bună	bună	bună	bună	bună
Procent apă normală		25,3	25	25	27	27	26,5
Începutul prizei după :		3 h 45 min	4 h	3 h	3 h	2 h 10 min	2 h 50 min
Sfîrşitul prizei după :		5 h	6 h	5 h 10 min	4 h 45 min	3 h 50 min	5 h 10 min
Priză STAS 1544-50 Procent apă normală		60	60	—	—	—	—
Începutul prizei după :		3 h	3 h 45 min	—	—	—	—
Sfîrşitul prizei după :		5 h 30 min	6 h 15 min				
Rezistenţă la tracţiune	3 zile	24,6	23,8	26,6	23,7	25,2	25,2
	7 zile	28,4	28,1	30,6	31,6	31,7	30,2
	28 zile	36,0	33,5	32,1	34,7	36,2	36,2
Rezistenţă la compresiune	3 zile	243	224	264	250	235	275
	7 zile	366	323	418	375	325	415
	28 zile	538	461	530	447	428	526
Insolubil în HCl		0,79	0,16	0,59	1,34	0,86	0,62

Deoarece camera de praf a cuptorului industrial, nu putea să permită o bună depunere au prafului din cauza secțiunilor ei destul de mici,

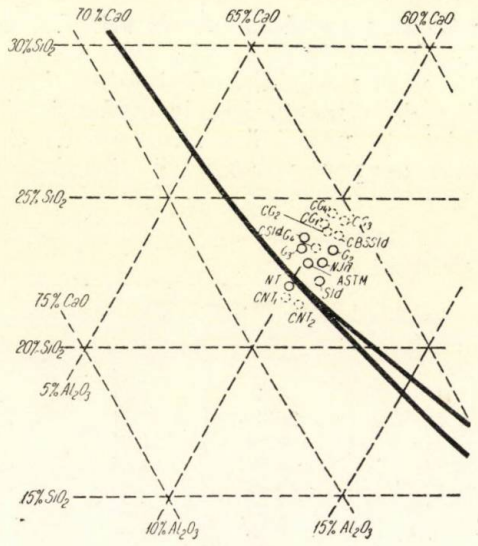


Fig. 3

probele de praf culese din această cameră a avut un conținut mic de potasiu (tabela 10).

În urma încercărilor de valorificare a rocilor cu conținut de potasiu, pentru obținerea sărurilor de potasiu rezultă următoarele :

— Rocile feldspatice ca și nisipurile glauconitice pot fi prelucrate pe linia fabricării cimentului, atît prin procedeul uscat, cît și prin procedeul umed.

— Procedeul de calcinare a amestecurilor cu conținut ridicat de alcali în prezența adaosului stoechiometric de clorură de calciu, asigură pe lîngă un clincher de bună calitate și o volatilizare aproape completă a alcalilor conținute în făina brută (ce se pot capta), valorificîndu-se astfel rezervele de K_2O din rocile potasice, pentru necesitățile agriculturii și industriei chimice naționale.

Tabela 10

ANALIZA PRAFULUI CAPTAT IN CAMERA DE PRAF A CUPTORULUI INDUSTRIAL

Felul probei / Procent componenți	De la ușa de vizită	Cameră praf după terminarea lucrării	Cameră praf la mijlocul lucrării
PC	—	25,03	22,2
SiO_2	19,55	16,68	19,09
Al_2O_3	4,17	3,20	2,80
Fe_2O_3	3,83	1,99	3,52
CaO	47,74	47,18	46,84
MgO	1,35	1,4	1,3
K_2O	0,98	1,12	0,92
Alc. total	1,38	1,80	1,21
Insolubil în HCl	12	12,6	10,9
SO_4	0,93	0,97	0,91

Clincherele obținute posedă o rezistență la compresiune destul de mare, încă de la 3 zile, pretîndu-se astfel la prepararea unor betoane rapide. Pentru verificarea în timp a proprietăților cimenturilor obținute experimental, o cantitate de 10 t a fost predată unei întreprinderi de specialitate pentru întrebuințarea în diverse scopuri cu urmărirea atentă a comportării

Bibliografie

1. *Huidovici și colab.*, Folosirea coardelor de viță de vie ca materie primă pentru industria potasei. Rev. de Chimie, nr. 10—11 1951, pag. 26—29.
2. *Klang M., și colab.* Materii prime și deșeuri pentru industria noastră chimică. Rev. de Chimie, nr. 2—3, 1950 pag. 118—122 .
3. *Savu M.*, Extragerea potasei din roci. Tratarea rocilor pe cale hidrotermală. Studii și cercetări de chimie. Acad. R. P. R., nr. 1—2, 1954, pag. 47.
4. * * *, Journ. Ind. Eng. Chem., T. 10, ianuarie, p. 6—8, 1918.
5. * * *, Journ. of Scientif. and Ind. Research., vol. XIII, nr. 10, 1949 pag. 184—186.
6. * * *, Journ. Chem. Soc. Japan, 57, 1954, pag. 709—711; Chem. Abstr. nr. 13, 1955, 9211 a.
7. * * *, Journ. Ind. Eng. Chem., T. 10, nr. 1, 1918, pag. 6—8.
8. *Lupan S.*, Obținerea sărurilor de potasiu din minerale indigene. Studii și cercetări de chimie nr. 1—2, 1954, pag. 15.
9. *Lupan S.* și *Potop P.*, Încercări în pilot de obținere a sărurilor de potasiu din feldspați. Comunicare în sesiunea generală a Acad. R. P. R. din iunie 1955 (în curs de publicare).
10. *Lupan S.*, Obținerea sărurilor de potasiu din glauconite Comitetul Geologic — nepublicat.
11. *Tomula*, Chem. Ztrbl. vol. I, 1939 pag. 211 ; 1944. I, 1314
12. * * *, Journ. Ind. Eng. Chem. T 10, nr. 5, 1918, pag. 356—359.
13. * * *, Journ. Ind. Eng. Chem. T. 13, nr. 4, 1921 p. 292—295.
14. *Giuseppe Fiori.*, Pat. Italian, 364807, 1938.
15. *Granel A.*, Pat. U. S. A., 281285, 1919; C. A. 1919,
16. * * * : Pat. Britanic, 117991, 1918.
17. *Merz R. Albert*, Journ. Ind. Eng. Chem. nr. 2, 1918, T. 10, p. 106—109.
18. *William, Ross H., Merz Albert*, American Fertillizers, 1918, T. 48, nr. 2, p. 35—36, 54—72; Ch. et Ind. 1918, 114.
19. *Riss W. H.*, Chem. Metall. Engin. 1921, T. 25, nr. 8, p. 316—320.
20. *Blumenberg H.*, Pat. U. S. A., 1297639, 1915; Ch. et. Ind. 1920, 643.
21. * * * : Pat. Francez, 494.788, 1919, Ch. et Ind. 1920.
22. *Blumenberg H.*, Pat. U. S. A., 1286513, 1917; Ch. et Ind. 1920, 57.
23. *Dean J. C.*, Chem. Metall. Engin. 1918, T. 19, nr. 6, c. p. 439—447.
24. *Koragut Iosif*, Ciment Wapno Gips, Crakowia, 1956, nr. 7, 8, p. 169—170.
25. *Lilynschi T.*, Materii prime indigene ca sursă de potasiu pentru agricultură. Cracovia, Przemysl Chemiczny, 1956, nr. 5, p. 276—281.
26. *Jung V. N.*, Bazele tehnologiei lianților, Moscova 1951. Traducere 1954, p. 260—264.
27. * * * : Journ. Chem. Soc. Japan Ind. Chem sect, 56, 1953, p. 404—406, din C.A. 1954, 3652 g.
28. *Gmelin's*, Handbuch der anorganischen Chemie, 1928, nr. 22, 7.

LANOLINA PURĂ

Ing. Isabella Harati, ing. Rose-Thea Schip şi chim. Eugenia Leonte

Strîns legată de industria de prelucrare a lînei, este şi existenţa unor cantităţi mari de ceruri şi grăsimi cu calităţi deosebit de folositoare [1]. Totuşi problema obţinerii acestor subproduse importante nu este încă nicăieri rezolvată integral, din următoarele motive:

1. Fabricanţii care prelucrează lîna consideră grăsimile care o însoţesc drept un deşeu stînjenitor, care impurifică apele, făcîndu-le vătămătoare pentru vietăţile din rîurile în care aceste ape deversează. Astfel străduinţa acestor industrii se îndreaptă mai mult spre purificarea apelor, decît spre izolarea lanolinei [2].

2. Nu erau în deajuns de cunoscute valoarea şi posibilităţile multiple de utilizare a cerurilor din lînă şi subproduselor care le însoţesc.

3. Metodele de obţinere şi purificare a acestor ceruri erau incomode, greoaie, necesitau aparatură complicată, iar randamentele de extracţie erau mici [3]. Chiar acolo unde se recupera lanolina, aceasta reprezenta numai o mică parte din disponibilul respectiv.

Cu timpul, diferite experienţe au dovedit că ceara de lînă poate avea aplicări răspîndite:

— În industria farmaceutică, în terapeutică şi cosmetică.

— La fabricarea săpunurilor.

— *In agricultură*:

a) La prepararea substanţelor hormonale.

b) La bandajarea pomilor atacaţi sau loviţi.

c) La păstrarea seminţelor de cultură, în loc de uleiuri minerale şi în combinaţii cu săruri de mercur.

d) La prepararea bactericidelor.

— *In industria textilă*:

a) La prepararea unor detergenţi.

b) Ca substanţă de hidrofobizare.

c) Ca adaos la uleiuri de tors, ca emulgator.

d) La prepararea apreturilor aşa zise de lanolinizare.

— Ca film protector anticorosiv se pot folosi preparate pe bază de lanolină.

— Ca adaos la uleiuri minerale pentru a mări vîscozitatea acestora şi puterea lor de ungere.

Astăzi în faţa unor posibilităţi atît de variate de folosire a lanolinei, se urmăreşte cu interes obţinerea ei.

Lanolina se găseşte în sucul pe care-l secretă pielea animalelor, care au corpul acoperit cu lînă. Odată cu îndepărtarea lînei de pe corpul animalelor, sucul şi substanţele ce-l însoţesc rămîn prinse pe lînă şi sînt îndepărtate de pe aceasta în scopul prelucrării ei mai departe. Îndepărtarea acestora se realizează prin diferite metode pe care le vom arăta mai jos.

Procentul de ceruri secretat de piele este în funcţie de numeroşi factori, ca rasa animalelor, climatul la care sînt expuse, condiţiile de hrană, îngrijire, precum şi de factori individuali. Din această cauză, compoziţia totală a lînei variază mult (tab. 1.). În general lînurile inferioare au un conţinut mai mare în grăsime decît lînurile superioare.

Tabela 1

VARIAŢIA ÎN COMPOZIŢIA UNOR CALITĂŢI DIFERITE DE LÎNĂ BRUTĂ

Sort. nr.	Ceara %	Suc %	Fibre lînă %	Substanţe vegetale şi animale %	Umiditate %
1	6,68	2,26	55—60	23	4—24
2	9,85	7,81	40—45	24	18
3	12,82	12,72	40—50	10	11
4	17,10	10,30	50—63	3	4

Compoziţia şi proprietăţile cerii de lînă

Se ştie că uleiurile animale şi vegetale conţin alcooli trivalenţi (glicerină), combinaţi cu acizii stearic, oleic, palmitic. Cerurile (ceara de albine, carnauba şi ceara de lînă) conţin alcooli superiori cu lanţ lung, combinaţi cu acizi cu greutate moleculară mare. Ceara de lînă diferă de celelalte ceruri prin aceea că acizii şi alcoolii sînt nu numai complecşi şi numeroşi, dar unii din ei sînt unici în ceara de lînă şi sînt specifici ca proprietăţi, astfel că nu pot fi înlocuiţi. Ei conferă acestor ceruri proprietăţi diferite de alte ceruri, atît din punct de vedere fizic, cît şi chimic. Însuşirea caracteristică a acestor ceruri este capacitatea de a forma cu apa emulsiuni de tipul apă în ulei, înglobînd o cantitate apreciabilă de apă. Această proprietate este atribuită conţinutului ei în colesteroli.

Cerurile de lînă sînt de obicei impurificate cu acizi graşi şi uleiuri provenite din săpunurile care se adaugă la spălarea lînei. De acolo vine şi obişnuinţa de a denumi impropriu acest amestec „grăsime de lînă". În realitate ceara de lîna propriu zisă, care este cunoscută sub numele de „lanolină" sau „adeps lanae" este practic liberă de acizi graşi.

Cerurile se deosebesc de uleiuri şi grăsimi prin cifra de saponificare mică şi prin conţinutul mare în substanţe nesaponificabile (tabela 2). În mod deosebit ceara de lînă are un indice de iod mai mare şi un indice de aciditate mai mic decît celelalte ceruri.

Lanolina se caracterizează printr-un procent ridicat de colesteroli (circa 35%) din substanţele

nesaponificabile (tabela 3) precum şi printr-un conţinut în alcooli şi acizi graşi [4], care nu apar în alte ceruri.

Alcoolii din lanolină se împart în trei clase: steroli, alcooli triterpenici şi alcooli normali şi care reprezintă circa 17% din totalul de acizi.

Oxiacizii sînt reprezentaţi prin acidul hidroximiristic $CH_3(CH_2)_{11}CHOH–COOH$ şi acidul hidroxipalmitic, care este homologul ace-

Tabela 2

INDICI ANALITICI LA DIFERITE CERURI ŞI ULEIURI ÎN COMPARAŢIE CU CEARA DE LÎNĂ

Date analitice	Ceara de lînă	Carnauba	Grăsime animală	Ceară de albine	Ulei de bumbac
Saponificare	97	79—88	195—196	90—99	191—193
Nesaponificabile	50	55	—	48—56	0,7—1,6
Cifra de iod	19,8—30	7—13,6	46—66	6—14	100—116
Cenuşă %	0,4—0,11	—	—	—	—
Aciditate %	0,4—4,2	0,4—7	0,5—1,28	17—22	1—3
Colesterol liber %	3,0—4,5	—	—	—	—
Colesterol combinat %	15—3	—	—	0,6	—
Punct de topire °C	37—38	83—86	32—43	60—65	3—4
Greut. spec./15°C	0,944—0,947	0,990—0,999	0,934—0,938	0,960—0,970	0,923—0,926
Indici de refracţie	1,480/40°	—	1,4539/60°	1,442/75°	1,4570/60°

de ceruri, fiecare reprezentînd circa 1/3 din substanţa nesaponificabilă totală a cerii.

Tabela 3

DATE FIZICE ŞI CHIMICE STABILITE LA ALCOOLI IZOLAŢI DIN CEARĂ DE LÎNĂ, COMPARATIV CU CEI IZOLAŢI DIN CEARĂ DE ALBINE

Substanţe	Indici aciditate	Indice iod	Substanţe nesaponificabile %	Greutatea specifică la 15,5°C	Punct de topire °C	Colesteroli %
Alcooli din lanolină	1,8	45,5	97	0,965	31—43	32,1
Alcooli din ceară de albine	17,22	6—14	48—56	0,970	60—66	0,6

Sterolii sînt reprezentaţi prin colesterol, care are proprietăţi emulsionante şi conferă lanolinei această proprietate, şi ergosterol, care se transformă în vitamina D_2 sub influenţa razelor ultraviolete.

Alcoolii triterpenici sînt reprezentaţi prin agnosterol — $C_{30}H_{47}OH$ şi lanosterol — $C_{30}H_{49}OH$.

Alcoolii liniari sînt reprezentaţi prin alcool cetilic — $CH_3(CH_2)_{15}OH$ şi homologi, alcool lanooctadecilic, carnaubic, cerilic.

Acizii din lanolină sînt produse solide, cu aspect de ceară, cu cifra de iod scăzută, cu punct de topire în jurul a 52°C. Săpunurile acestor acizi au consistenţă, aspect şi solubilitate diferită de acelea ale altor săpunuri. Între acizii din lanolină se află:

Acizi liniari, ca acid miristic, $C_{14}H_{28}O_2$, acid palmitic, $C_{16}H_{32}O_2$ şi acid lignoceric, $C_{24}H_{48}O_2$ şi care reprezintă circa 9% din totalul de acizi.

Izoacizii, care sînt izomeri cu cei de mai sus şi care se află în proporţie de circa 30% din totalul de acizi.

Acizi cu catene ramificate, între care avem acidul 14-metil decanoic

$$CH_3–CH_2–CH(CH_3)–(CH_2)_{12}COOH$$

stuia şi se află în proporţie de circa 4% din totalul de acizi.

Obţinerea lanolinei

Lanolina fiind un amestec complex [5], calitatea ei va depinde în primul rînd de metoda de izolare. Greutatea cea mai mare în izolarea şi prelucrarea lanolinei o constituie proprietatea ei de a forma emulsiuni greu de separat. Metodele de izolare şi purificare folosite pînă în prezent, aşa cum sînt citate în literatură, sînt complicate şi laborioase. Le vom expune pe scurt în cele ce urmează:

Metode de izolare [6]:

— Se tratează apele de spălare a lînei cu acizi minerali care desfac emulsia, iar pasta separată se extrage cu solvenţi.

— Se tratează apele cu var, iar pasta separată se extrage cu solvenţi.

— Se tratează apele cu acizi şi apoi cu var şi se extrage ca mai sus.

— Se tratează apele cu săruri de fier, aluminiu, magneziu, apoi se concentrează apele şi reziduul se extrage ca mai sus.

— Se separă lanolina brută prin centrifugare din ape.

— Se barbotează aer prin ape şi se provoacă separarea particulelor de ceruri şi grăsimi prin floculaţie.

Se expune lîna la o temperatură foarte scăzută, iar ceara astfel pulverizată se scutură prin lovire.

— Se tratează lîna direct cu solvenţi.

Metode de purificare

Lanolina brută, obţinută prin metodele de izolare mai sus arătate, este supusă unor operaţiuni pentru a se îndepărta din ea acizii graşi liberi, substanţele minerale provenite din săruri şi săpunuri aflate în ape, impurităţile şi substanţele colorate, care dau aspectul brun şi

murdar produsului brut. Pentru aceasta se folosesc mai multe metode :

— Se saponifică acizii graşi liberi şi se separă prin spălări repetate, săpunurile astfel formate.

— Se distilă cu abur supraîncălziţi şi se fracţionează produsul astfel obţinut.

— Se tratează lanolina brută cu cărbune animal, hipocloriţi, peracizi, bioxid de sulf, perhidrol pentru decolorare.

Metodele enumărate mai sus, atît pentru izolare, cît şi pentru purificare sînt legate de operaţiuni laborioase [7], consum de chimicale ridicat, randamente scăzute din cauza emulsiilor ce se formează în timpul spălării, consum mare de energie şi capacitate redusă de lucru din cauza spălărilor şi separărilor repetate. Extracţia lanolinei prin centrifugarea apelor, este numai parţială, astfel că apele care părăsesc centrifuga şi care mai conţin lanolină trebuie readuse în circuitul de spălare pentru ca să se îmbogăţească pînă la limita superioară de concentraţie în grăsime şi ceruri. Prin această recirculare apele se îmbogăţesc totodată şi în impurităţi anorganice şi organice, care la rîndul lor se vor acumula în lanolina separată. Metoda aceasta necesită bazine mari de decantare pentru separarea impurităţilor mecanice din apele care intră la centrifugă. Un alt dezavantaj al metodei este că apele trebuie încălzite la circa 80°C înainte de a intra la centrifugă, deci ea implică un consum de căldură şi este ştiut de asemenea că temperaturile ridicate produc oxidări ale lanolinei, în dauna calităţii ei.

Extracţia lanolinei prin spălarea directă a lînei cu solvenţi cuprinde o operaţie în plus, lîna trebuind ulterior să fie totuşi spălată şi cu apă. Lîna se degresează în acest caz prea tare şi metoda mai are şi dezavantajul că necesită manipularea unor cantităţi mari de solvenţi toxici sau inflamabili.

Metoda de separare a lanolinei prin îngheţare necesită o aparatură complicată şi costisitoare, iar rezultatele sînt dubioase în ce priveşte randamentul şi influenţa acestei operaţiuni asupra lînei, respectiv asupra calităţilor ei de rezistenţă.

Metoda prin aerarea apelor se foloseşte în Australia, dar şi aceasta necesită bataluri mari, aer comprimat, separatoare, decantatoare voluminoase, iar randamentul de extracţie este scăzut.

Lanolina brută obţinută prin oricare din metodele mai sus arătate trebuie purificată. Am arătat însă că rafinările chimice, aşa cum sînt practicate, sînt dificile din cauza însuşirilor de emulsionare ale lanolinei. Purificarea prin antrenare cu vapori sau prin distilare fracţionată, la temperaturi înalte, provoacă o oxidare parţială a lanolinei care capătă astfel un aspect brun, ea putînd în acest caz să fie folosită pentru unele scopuri industriale, nu însă în terapeutică.

Lanolina farmaceutică este un produs de mare puritate, care trebuie să fie totodată stabil în timp. Din tabela 4 se pot vedea condiţiile ce se cer lanolinei pure, iar în tabela 5, se arată mersul operaţiunilor de izolare şi purificare a lanolinei, aşa cum se obişnuieşte astăzi

Tabela 4

DATELE ANALITICE ALE LANOLINEI DUPĂ DIVERŞI AUTORI ŞI DUPĂ FARMACOPEEA ROMÎNĂ PRECUM ŞI DATELE OBŢINUTE LA PRODUSELE ICECHIM

Indici caracteristici	Holde K Kohlenwasserstofföle-Fette und Wachse	Berl Lunge Chemisch-techn. Unters. Methoden	Zerbe Karl Mineralöle u. Verw. Prod. 1952	Farmacopeea Romînă	ICECHIM
Densitatea/15°C . . .	0,932 —0,945	0,9413—0,9449	—	—	0,9444
Indice de refracţie .	1,4782—1,4822	1,4781—1,4822	—	—	1,4800—1,4814
Punct de congelaţie .	30—40	30—40	45	—	33—38
Punct de topire . . .	—	31—43	41—47	36—40	36—38
Saponificare	77—130	77—130	—	94—106	94—98
Aciditate	—	1	—	1,5	0,2
Cenuşă	—	—	—	0,15	0,002
Culoare	Alb-gălbui	Alb-gălbui	Alb-gălbui	Alb-gălbui	Alb slab gălbui

Separarea prin centrifugare a lanolinei brute, purificarea urmează aceeaşi cale ca cea arătată în tabela 5.

La noi în ţară, apele de la spălarea lînei nu au fost prelucrate pînă în prezent decît în mod sporadic, sub titlu de încercări. De curînd, în institutul ICECHIM s-a pus la punct un procedeu nou de izolare şi un procedeu nou de purificare a lanolinei (tabela 6.).

Aceste procedee nu se bazează pe fenomene chimice, ci numai pe separări fizice. Ele cuprind în total trei faze principale :

I. *Adsorbţia pe un suport inert a lanolinei brute din apele de la spălarea lînei* (fig. 1).

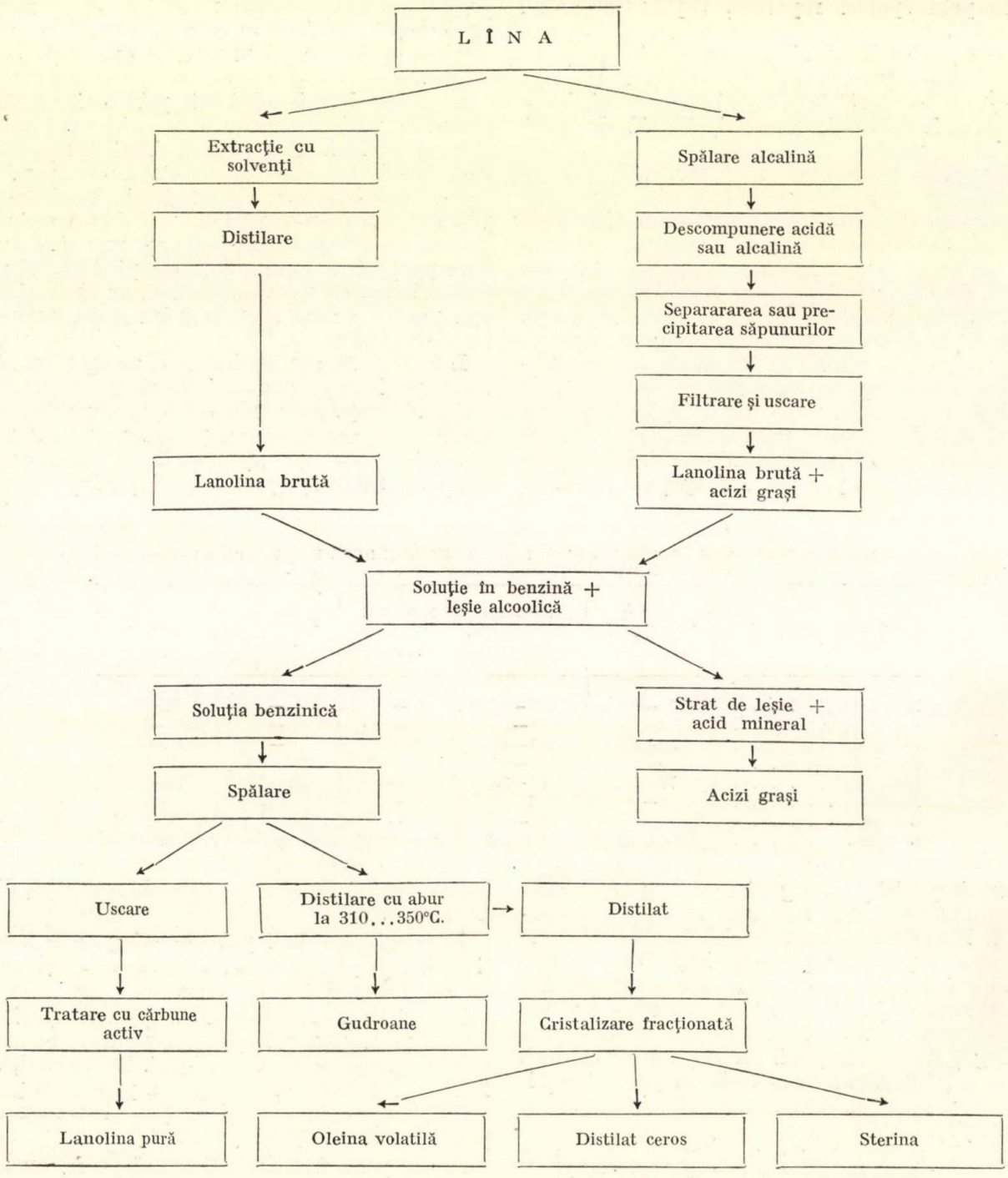
II. *Desorbţia lanolinei brute de pe adsorbatul obţinut la* (I). (fig. 1).

III. *Purificarea lanolinei brute prin separarea cromatografică pe oxid de aluminiu* (fig. 2). S-au executat o serie de încercări de a

Tabela 5

LANOLINA PURĂ

Schema procedeului Wollwäscherei und Kämmerei Döhren (Germania)



adsorbi lanolina din ape pe diferite substanţe inerte, adsorbante, cum ar fi kieselguhr, dolomit, bentonit, carbonat de calciu, granulin, silicagel, cărbune activ, sulfat de calciu etc.

Cele mai bune rezultate s-au obţinut cu sulfat de calciu.

Agitînd o emulsie apoasă de grăsimi, săpun şi ceruri cu sulfat de calciu fin pulverizat şi adăugat treptat, la un *p*H optim, toate aceste substanţe emulsionante se adsorb cantitativ pe suprafaţa granulelor fin divizate de gips şi se depun apoi odată cu acesta pe fundul vasului de agitare. Menţionăm că adsorbţia fiind cantitativă, s-a putut folosi această metodă pentru dozarea grăsimilor totale din emulsii apoase.

Adsorbantul obţinut mai sus se filtrează cu vid sau la filtru presă şi se usucă în tăvi la o

temperatură de circa 50°C, ferit de lumină. După uscare, adsorbantul se prezintă sub formă de bulgări uşor friabili, astfel că trecîndu-le printr-un kolergang se obţine o pulbere fin granulată. În acest fel noi am reuşit să izolăm integral lanolina dintr-un volum mare de ape, fără a interveni cu agenţi chimici, care ar putea influenţa natura produsului căutat. Volumul adsorbantului obţinut reprezintă circa 6% din volumul apelor prelucrate.

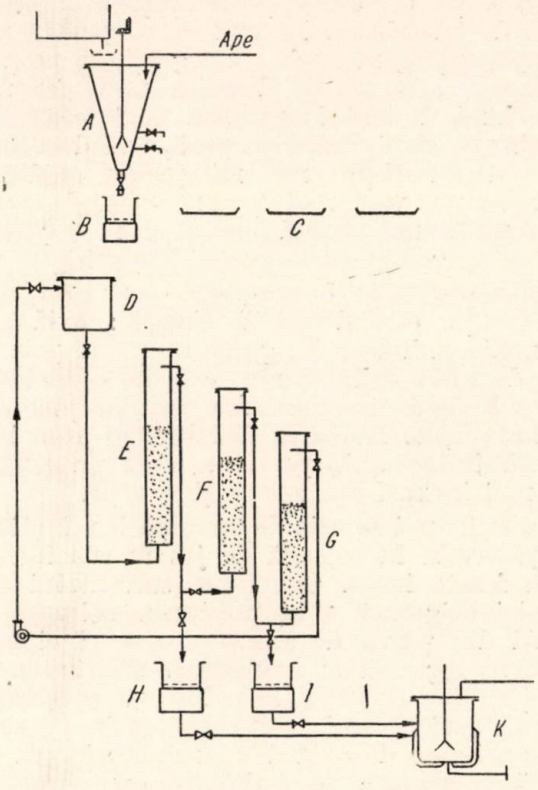


Fig. 1

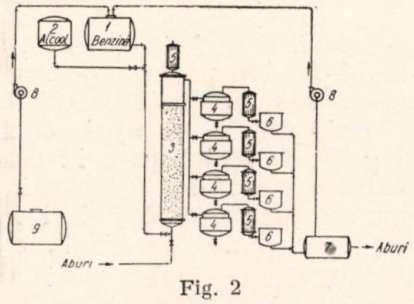


Fig. 2

Tabela 6

VARIAŢIA INDICELUI DE REFRACŢIE ŞI A PROCENTULUI DE GRĂSIME ÎN FUNCŢIE DE VITEZA DE ELUARE

Bazinul 1

Eluat l/oră	Fr. 1		Fr. 2		Fr. 3		Fr. 4	
	N_2O	Grăsime %	N_2O	Grăsime %	N_2O	Grosime %	N_2O	Grăsime %
0,5	1,4143	11,3	1,4140	10,4	1,4105	9,0	1,4057	3,3
0,3	1,4148	14,3	1,4141	11,5	1,4121	7,4	1,4069	5,5
1	1,4092	6,8	1,4079	6,5	1,4071	4,5	1,4070	4,75
2	1,4046	4,5	1,4040	2,63	1,4030	2,5	1,4021	1,8

Bazinul 2

0,5	1,4184	15,5	1,4105	12,0	1,4039	4,7	1,4020	2,8
0,7	1,4143	14,5	1,4129	13,2	1,4089	7,8	1,4058	5,73
1	1,4051	5,7	1,4069	6,9	1,4049	4,72	1,4028	3,5

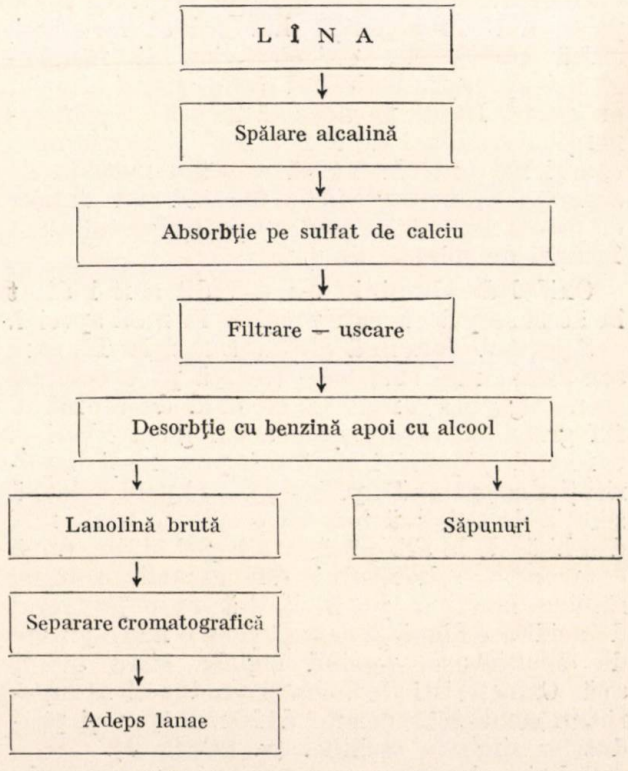
Semnalăm aici o observaţie interesantă care s-a făcut cu această ocazie cu apele din cele patru bazine ale leviatanului, care au fost prelucrate separat. S-a constatat astfel că din bazinul I şi II se obţine o lanolină brută impură, însă din bazinele III şi IV se obţine un produs care uneori aproape că nu necesită o rafinare specială. Din cauze tehnice însă, această constatare nu poate fi deocamdată folosită.

În faza II-a se desoarbe substanţa de pe adsorbantul obţinut la faza I-a. Desorbţia se face cu ajutorul solvenţilor, fie într-un vas sub agitare şi tiltrare sau în coloane, prin circulaţie în contracurent. Noi am ales această din urmă cale, putînd astfel asigura un procedeu de lucru continuu, consum minim de solvenţi, aparatură simplă şi consum minim de energie. Aparatura este formată dintr-un sistem de mai multe coloane verticale, în care se introduce pulberea de adsorbat bine tasat. Se lasă apoi să circule prin acest sistem, solventul, care va desorbi substanţa ceroasă şi grasă depusă pe sulfatul de calciu. Circulaţia solventului (în acest caz, benzină de extracţie) se face ascendent, rezervorul de alimentare fiind aşezat la o înălţime potrivită, deasupra

Tabela 7

LANOLINĂ PURĂ

Schema procedeului ICECHIM



coloanelor, putînd astfel asigura presiunea necesară coloanei de lichid (solvent) pentru a pătrunde prin stratul de adsorbat şi putînd varia astfel şi viteza de circulaţie a solventului în funcţie de viteza şi de capacitatea de desorbţie (tab. 7). Solventul iese pe sus din prima coloană şi intră pe jos în a doua coloană şi tot aşa mai departe, îmbogăţindu-se mereu în lanolină, pînă ajunge la o concentraţie maximă de circa 15%.

Concentraţia în lanolină se determină rapid cu ajutorul indicelui de refracţie şi atunci cînd concentraţia în soluţie este zero la ieşirea din coloană, înseamnă că adsorbatul este epuizat şi trebuie înlocuit, cu adsorbat nou. Benzina desoarbe numai cerurile şi acizii graşi liberi, iar săpunurile rămîn în adsorbat. Acestea au fost desorbite de noi mai departe cu alcool etilic diluat şi se prezintă ca o masă vîscoasă brună. Rămîne de văzut dacă procentul mic, ce se află în acest produs, face rentabilă extragerea sa, sau se poate da eventual o folosire industrială acestui deşeu, ca atare.

Faza III constă în purificarea cromatografică a lanolinei brute obţinute mai sus sub formă de soluţie în benzină.

Este de mult timp cunoscut că uleiurile, cerurile şi grăsimile se rafinează cu ajutorul pămînturilor decolorante sau a cărbunelui. Se citează chiar în cazul lanolinei, purificarea prin agitarea soluţiei de lanolină cu cărbune activ. Se atrage atenţia că la tratarea lanolinei cu cărbune activ, acesta reţine cea mai mare parte din componenţii hidrofili ai lanolinei, adică colesterina, oxicolesterina şi metacolesterina, aceştia trebuind să fie extraşi ulterior cu alcool. Bazat pe această însuşire a componenţilor lanolinei de a fi adsorbiţi în anumite cazuri noi am căutat să aplicăm metoda de separare cromatografică, folosind un suport cu putere mai mică de adsorbţie, avînd totodată însuşiri de schimb de ioni.

Oxidul de aluminiu s-a dovedit a fi indicat în acest scop dacă este pregătit în mod special.

Soluţia de lanolină obţinută în faza II, cum am arătat mai sus, este trecută pe o coloană cromatografică umplută cu oxid de aluminiu fin granulat, care reţine acizii graşi liberi şi urmele de săpunuri şi săruri, precum şi impurităţile colorate. După trecerea ei prin coloană soluţia de lanolină iese cu o culoare mult mai deschisă, de la alb pînă la alb-gălbui, iar după evaporarea solventului din această soluţie, rămîne lanolina pură lipsită aproape total de aciditate liberă şi cenuşă şi cu o mare putere de emulsionare, putînd îngloba circa 300% apă. Caracteristicile acestui produs sînt superioare condiţiilor cerute de farmacopee şi produselor similare străine. (v. tabela 4).

Tehnica de lucru este similară cu aceea de la faza II, numai că aici se lucrează discontinuu, fiecare şarje pe o singură coloană, deoarece la faza II se face o extracţie în contracurent pe cînd aici este vorba de o separare cromatografică. Aici are loc mai întîi adsorbţia pe oxid de aluminiu a diferiţilor componenţi din soluţia de lanolină brută, în funcţie de coeficienţii de adsorbţie diferiţi ai acestora faţă de adsorbant. De asemenea, pentru unii componenţi cum ar fi acizii graşi, se produce reţinerea acestora şi datorită unui fenomen de schimb de ioni. După aceea se face eluarea, în timpul căreia lanolina pură, avînd un coeficient de adsorbţie mai mic pentru oxidul de aluminiu, ea va fi mai uşor antrenată de eluant şi va părăsi mai curînd coloana cromatografică, iar acizii graşi, săpunurile şi impurităţile vor rămîne adsorbite mai departe.

Operaţia este destul de simplă: oxidul de aluminiu anhidru, fin granulat (trece printr-o sită de 1 600 ochiuri/cm^2) este introdus într-o coloană al cărui raport diametru/înălţime este de circa 1/20. Pulberea de adsorbat este bine tasată în colcană, pentru a avea un contact cît mai intim între acesta şi soluţie.

Se lasă apoi soluţia de lanolină brută (15%) să pătrundă în coloană de jos în sus într-un ritm foarte încet. Circularea solventului este şi aici asigurată prin presiunea coloanei de lichid din ţeava de alimentare, a cărei înălţime se reglează experimental. Cantitatea de soluţie, care se poate introduce pe o coloană, trebuie astfel aleasă încît toată să fie cuprinsă de cantitatea de oxid de aluminiu aflat în coloană şi aceasta se stabileşte experimental; în general ea este de circa 1 kg oxid de aluminiu pentru 1 litru soluţie benzinică cu 15% lanolină.

Eluarea lanolinei se face eşalonat, adică la început se obţine un produs aproape alb, cu conţinut ceva mai mic în colesterină, apoi o fracţiune slab-gălbuie şi apoi o fracţiune ceva mai galbenă, mai bogată în colesterină. Datele analitice care ne-au interesat în această lucrare nu au prezentat deosebiri la aceste probe, respectiv aciditatea liberă, cenuşa şi saponificarea erau la toate probele practic aceleeaşi, adică mult mai bune decît condiţiile din farmacopee. Din această cauză noi am cules eluatul în totalitatea sa.

La o fabricaţie industrială de lanolină, cînd vor exista cantităţi suficiente din acest material, pentru a întreprinde un studiu sistematic în acest sens, atunci în eluatele fracţionate se vor putea găsi compuşi interesanţi. Se vor putea astfel separa componenţii valoroşi din acest material complex, cum ar fi diferiţii colesteroli şi esteri, materii prime pentru hormoni şi vitamine etc., substanţe care pot deschide noi perspective în domeniul terapeutic.

După îndepărtarea lanolinei pure din oxidul de aluminiu mai rămîn în acesta urme de acizi graşi, săpunuri, care pot fi de asemenea desorbite cu alţi solvenţi adecvaţi (spre exemplu

alcool etilic diluat) dar şi aici s-ar putea să fie mai convenabil folosirea acestui deşeu ca atare.

Oxidul de aluminiu folosit odată la purificare, ca mai sus, nu mai poate fi refolosit decît după ce a fost regenerat, prin calcinare la circa 500°C.

Menţionăm că pentru scopuri industriale se poate folosi de la caz la caz şi lanolina brută rămînînd ca purificarea arătată mai sus să se facă numai pentru produsele necesare în terapeutică.

Bibliografie

1 *Wolfram R. E.*, American Dyestuff Reporter, nr. 12, 1954 (IDT) Practical aspect of grease woll scouring.

2. *Gillespie D. T. C.*, A review of properties, recovery and utilisation of woolwax. The Journal of the textile Institute Febr. 1948, nr. 2, p. 70—75.
3. *** Wool grease extraction and refining process of „Wollwäscherei und Kämmerei" of Döhren. Bios Final Report 1581 I.D.T. — B. 6266., 1947.
4. *Tsulomu Kuvata* şi *Yoshio Ihii*, Investigations on wool fat. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 39, 1936.
5. *Hilditch T. P.* Constituţia chimică a grăsimilor naturale, p. 395 — I.D.T., 1954.
6. *Sierp Fr.*, Die gewerblichen und ind. Abwässer, p. 325, 1953.
7. *Zerbe K.*, Mineralöle und verwandte Produkte, 1952. Referativnîi Jurnal, nr. 18, 1955, 419, 26. II. Recovery of wool wax from wool scouring.

Friedländer R. P. 23.210, dr. *E Ziegler*, Preparate aus Wollfettsäueren.

Harold P., Lundgren, Willie Fong. Andreew S., Yeise P., Wool scouring proc. and wool grease recovery. Chem. Abs. 1953, 779.

Mosloboina — Jirovaia Promişlennosti, nr. 4, 1954, p. 22—26.

ASPECTE ECONOMICE ALE CHIMIZĂRII PETROLULUI

A. S. Banciu

În chimia organică de sinteză se petrec sub ochii noştri transformări dintre cele mai profunde. Acestea se manifestă, în special, în următoarele direcţii :

a) prin progrese substanţiale în domeniul cunoaşterii structurii chimice şi a proprietăţilor diferiţilor compuşi şi ca urmare a acestui fapt posibilitatea de a se dirija anumite reacţii ;

b) prin aplicarea pe scară tot mai largă şi cu rezultate excepţionale, a catalizatorului ;

c) prin transformarea în producţia industrială a unor instalaţii delicate de laborator ;

d) prin creşterea producţiei de substanţe organice într-un ritm mai viu, decît în toate celelalte ramuri industriale ;

e) prin apariţia de noi produse chimice de mare tonaj ;

f) prin automatizarea a numeroase procedeee tehnologice ;

g) şi mai ales prin modificarea masivă a bazei de materii prime.

Se poate spune, fără exagerare, că aceste transformări reprezintă o adevărată revoluţie în chimia organică.

Această revoluţie este provocată, în cea mai mare parte, de petrol, această importantă materie primă, care într-un secol de existenţă a produs transformări dintre cele mai adînci în domeniile cele mai diferite.

În tehnică, a făcut posibilă realizarea motorului cu explozie, dîndu-se un avînt gigantic transporturilor terestre, maritime şi aeriene.

În ultimele două decenii, ţiţeiul cu diversele sale produse de distilare şi gazele naturale, au pătruns şi în chimia organică de sinteză, unde prin varietatea constituenţilor lor chimici şi prin numărul imens de substanţe ce se pot produce din ei a provocat şi în acest sector liniştit şi creator al ştiinţei şi tehnicii o frămîntare extrem de intensă.

Pătrunderea petrolului în industria chimică organică este oarecum asemănătoare cu a cărbunelui, dar de un ritm mai viu şi de proporţii mai spectaculoase.

Cărbunele a avut şi el o epocă de glorie. Ca sursă de energie calorică a făcut posibilă dezvoltarea uriaşă a maşinii cu vapori, care cu importantele sale întrebuinţări industriale a transformat atelierele în fabrici, iar prin realizarea locomotivelor şi vapoarelor s-au creat reţele dese de comunicaţii — terestre şi maritime — ce traversau în toate părţile globului pămîntesc, punînd în valoare bogăţiile din toate continentele.

Cărbunele dă gazul de iluminat şi cocsul necesar fabricării fontei, contribuind astfel hotărîtor la dezvoltarea marei industrii siderurgice.

La prelucrarea cărbunilor pentru fabricarea cocsului sau a gazului de iluminat rămîneau nişte rezidunri — gudroanele — care mai bine de 100 ani se ardeau ca combustibil, iar de cele mai multe ori se aruncau. Pe la mijlocul secolului trecut aceste gudroane au început să fie cercetate de chimişti şi spre mirarea tuturor, din ele au putut fi extrase importante produse ale chimiei organice de bază : benzen, fenol, toluen, naftalină, antracen etc. În cîteva decenii numai, pornind de la aceste gudroane fără valoare s-au obţinut substanţe dintre cele mai importante : medicamente, coloranţi şi explozivi, iar apoi mase plastice şi cauciuc sintetic. Astfel gudroanele au devenit materia primă de bază a industriei chimice organice.

Producţia de gudroane este însă strîns legată de producţia de cocs metalurgic. Dintr-o mie de kg cărbuni se obţin aproximativ 700 kg cocs şi 40—50 kg gudroane. Producţia mondială de cocs (şi deci de gudroane) creştea mult prea încet pentru a putea asigura cererile tot mai mari de gudroane ale industriei chimice. În ultimul război mondial, mai ales, cînd cererile de explozivi şi alte substanţe organice deveniseră şi mai presante s-a văzut că ele nu mai puteau fi satisfăcute din disponibilul de gudroane. Acesta a fost un principal factor care a îndreptat atenţia chimiştilor şi tehnologilor spre ţiţei şi derivaţii săi, ca materie primă pentru industria organică.

S-a putut astfel stabili că petrolul este o sursă extrem de valoroasă pentru obţinerea de produse chimice.

*

Petrolul a fost considerat pînă de curînd numai ca o importantă materie primă pentru obţinerea de carburanţi şi lubrifianţi. Şase decenii ţiţeiul s-a folosit în special la obţinerea petrolului lampant. Dezvoltarea electricităţii a restrîns mult întrebuinţarea lampantului dar avîntul automobilismului şi aviaţiei a stimulat o creştere uriaşă a producţiei de benzină. În curînd benzina de distilare, ce reprezenta maximum 1/4 din producţia lumii de ţiţei a devenit insuficientă. Descoperirea cracării şi aplicarea ei în industrie a rezolvat în condiţiile cele mai satisfăcătoare nevoile crescînde de benzină, deoarece din aceaşi cantitate de ţiţei, prin cracare, se putea obţine o cantitate aproape îndoită de benzină.

Întrebuinţările industriale ale produselor petrolifere au fost pînă de curînd foarte limitate :

— benzina se folosea ca dizolvant şi agent de extracţie ;
— lampantul la insecticide ;
— parafina, la impregnări şi conservarea fructelor ;
— vaselina în farmacii ;
— bitumul la pavaj ;
— cocsul de petrol la fabricarea electrozilor.

Şi totuşi, de aci şi pînă la chimizarea petrolului a fost o perioadă lungă. Acest fapt este oarecum curios, căci într-o vreme în care chimiştii se ocupau cu răbdare şi pasiune de a obţine din gudroanele cărbunelui cît mai mulţi produşi noi, cercetarea chimică a produselor petrolifere a fost decenii întregi neglijată.

Este adevărat că străduinţele depuse de chimiştiîn domeniul chimiei cărbunelui au fost răsplătite cu rezultate fecunde şi răsunătoare, căci aproape întreaga chimie organică de sinteză s-a clădit pe cărbuni şi datorită acestora chimia a trecut din laboratoarele ştiinţifice în fabrici şi uzine. Realizarea benzinei sintetice din cărbune a făcut pe mulţi să creadă, că ascensiunea producţiei petroliere, realizată în detrimentul cărbunilor va înceta şi cărbunele cu tradiţie de două secole, ca sursă de cocs şi chimicale îşi va relua supremaţia ameninţată, scurt timp, de petrol. Şi totuşi producţia de petrol creştea într-un ritm neaşteptat, în vreme ce producţia de cărbuni rămînea aproape constantă.

Între anii 1913 şi 1938 producţia mondială de cărbuni s-a menţinut în jurul a 12 miliarde tone anual în vreme ce producţia de ţiţei a crescut în acelaşi interval de cinci ori Între anii 1938 şi 1956 producţia de cărbuni a crescut la 1,6 miliarde tone (deci cu aproximativ 40%) în vreme ce producţia lumii de petrol a crescut de la 273 miliarde tone la 836 (deci de mai mult decît de 3 ori).

Nu este o exagerare dacă spunem că producţia de petrol a făcut pînă la începutul celui de al doilea război mondial salturi mai mari decît cunoştinţele ştiinţifice din domeniul chimiei petrolului.

Analiza produselor petrolifere a arătat chimiştilor că acestea sînt constituite în cea mai mare parte din hidrocarburi parafinice. Chiar numele acestor hidrocarburi (parum affinis) arată că ele sînt dotate cu slabă reactivitate chimică fapt ce nu a fost de natură să încurajeze pe cercetători. Aceste hidrocarburi parafinice pentru a putea fi întrebuinţate pe scară mai largă şi în mod mai economic trebuiau „activate". Nu a fost desigur uşor, dar impasurile aride ale ştiinţei au fost întotdeauna trecute de perseverenţa cercetătorilor. Într-adevăr prin diferite reacţii, din aceste hidrocarburi s-au putut obţine o serie întreagă de produse de oxidare, clorurare, sulfonare, nitrare etc.

Cercetări mai sistematice au arătat structura complexă a petrolului care este un rezervor imens de produse chimice. Cracarea, la început cea termică, apoi cea catalitică şi reformarea, aceste importante metode de prelucrare au dus la apariţia unei cantităţi mari de olefine, hidrocarburi de o reactivitate neobişnuită. Plecînd de la aceste hidrocarburi nesaturate încep să apară, zi de zi, produse noi. Izolarea lor în stare pură era greu de realizat; a trebuit să se descopere metode noi de separare (distilare extractivă, cristalizarea fracţionată, superfracţionarea, etc), pentru a sări peste impasul la care se ajunsese.

Ultimul război mondial cu nevoile tot mai mari în special de explozivi şi cauciuc sintetic care nu mai puteau fi satisfăcute prin folosirea cantităţilor limitate de gudroane de cărbuni, au adus petrolul în centrul preocupărilor presante ale alimentării fronturilor.

Prelucrarea chimică a gudroanelor a necesitat în mod continuu instalaţii industriale greoaie şi costisitoare în vreme ce prelucrarea chimică a produselor petrolifere s-a putut face mult mai uşor, chiar în rafinăriile de petrol sau în instalaţiile anexe. Şi marile trusturi petrolifere (ale Statelor Unite mai ales) cînd au constatat o rentabilitate sigură nu au ezitat să facă investiţii importante pentru a se realiza amenajările şi instalaţiile cele mai moderne. Într-adevăr realizările fine şi fragile de laborator au fost trecute cu rapiditate impresionantă, în producţia industrială.

Un obstacol serios sta încă în faţa extinderii chimizării petrolului: insuficienţa conţinutului de hidrocarburi aromatice. Într-adevăr, ţiţeiul conţine hidrocarburi parafinice ce variază între 40—75%, naftenice 20—50%, iar aromatice abia pînă la 5% şi în mod cu totul excepţional (în ţiţeiurile din Borneo) pînă la 22%. Prin cracare se realizau uşor hidrocarburile olefinice, dar pentru explozivi, medicamente şi coloranţi era nevoie de hidrocarburi, aromatice (benzen, toluen, xilen, naftalină, etc). Din produsele petrolifere supuse cracării termice se puteau separa uşor 3% aromatice, ceea ce era puţin şi neeconomic, dar prin cracarea catalitică procentul aromaticelor s-a putut ridica pînă la 16% şi astfel situaţia a fost salvată.

Produsele petrolifere au devenit astfel în cîţiva ani un izvor nesecat de produse chimice de mare tonaj. Chimia organică de sinteză oferea metode nenumărate pentru a se trece dintr-un produs chimic în multe altele prin diferite procedee: oxidare şi halogenare, hidratare şi dehidrogenare, hidrogenare şi deshidratare, nitrare şi sulfonare, alchilare şi polimerizare, izomerizare şi esterificare, etc.

Din produsele petrolifere s-au putut obţine zi de zi produşi noi şi din clasele cele mai diferite, ajungînd să cuprindă aproape întregul domeniu al chimiei organice. Pentru a se vedea căile largi şi diferite care au dus chimia petrolului la succesele de astăzi este suficient să spunem că se fabrică industrial din petrol şi gaze 3 000 de produse din care se pot realiza 600 000 de substanţe.

Petrolul a deschis chimiei organice orizonturi noi şi de proporţii uriaşe. G. Egloff — unul din' pionerii chimizării petrolului — a spus: „Tot ce se poate obţine din cărbuni se poate obţine şi din petrol şi în plus o serie de produse pe care huila nu le poate da".

Nimic nu poate să redea mai elocvent avîntul industriei petrochimice, decît cifrele care ne dau evoluţia producţiei mondiale de produse chimice pe ultimele trei decenii:

Anul	Tone
1925	75
1935	120 000
1940	170 000
1945	3 600 000
1950	7 600 000
1955	15 600 000
1956	16 600 000

Între anii 1940—1945 (deci în decursul celui de al doilea război mondial) producţia a crescut de 21 ori. Dar chiar între anii 1945—1950 producţia s-a dublat, iar între 1950—1955 s a dublat din nou (a se vedea fig. 1). În aceste cifre sînt cuprinse însă, nu numai produsele chimice obţinute din petrol şi derivatele sale, ci şi cele din gazele naturale.

De asemenea, trebuie avut în vedere şi faptul că pentru a se obţine, spre exemplu, 1 000 tone produse chimice nu este

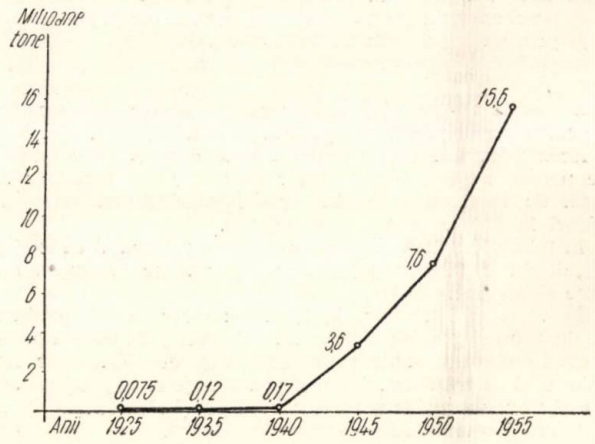


Fig. 1

nevoie tot de 1 000 tone produse petrolifere, ci de obicei ceva mai puţin. Depinde — bine înţeles — de produsele ce rezultă şi de consumurile specifice respective. Astfel, din 2 300 kg etilenă rezultă 3 000 kg alcool etilic, dar dacă se trece de la alcool etilic la etilenă, este nevoie de 2 000 kg alcool etilic pentru a se obţine 1 000 kg etilenă. (În petrochimie se merge numai de la etilenă la alcool). Din 567 kg acetilenă se obţin 1 000 kg acetaldehidă şi ca să dăm şi un exemplu dintre produsele petrochimice din domeniul chimiei anorganice menţionăm că dacă se merge de la hidrogen la amoniac, de la 2 g hidrogen se trece (teoretic) prin fixarea azotului din aer, la 16 g amoniac.

În general, cu toate că randamentele de fabricaţie sînt întotdeauna sub 100 %, fiindcă se merge spre produse chimice cu greutate moleculară mai mare, luînd media produselor rezultate pe cale petrochimică, dintr-o cantitate fixă de petrol se obţin produse cu un tonaj mai mare.

Sporirea producţiei mondiale petrochimice depăşeşte cu mult creşterea producţiei industriale în general şi chiar pe aceea a industriei chimice în totalitatea ei. Astfel, din lipsă de date exacte pe intervale cincinale, dăm în fig. 2. o comparaţie între anii 1948 — 1956. Din ea reiese că producţia industrială mondială a crescut în acest interval cu 40 %, industria chimică cu 80 %, iar sectorul petrochimic a realizat o creştere de 166 %.

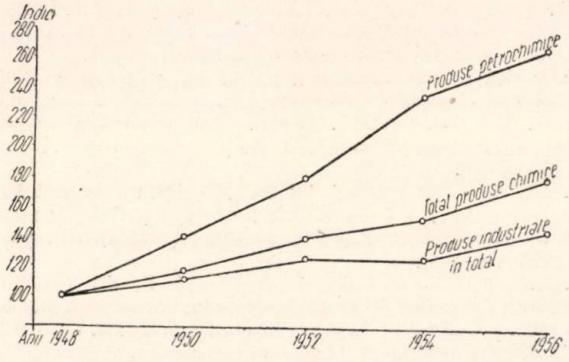


Fig. 2

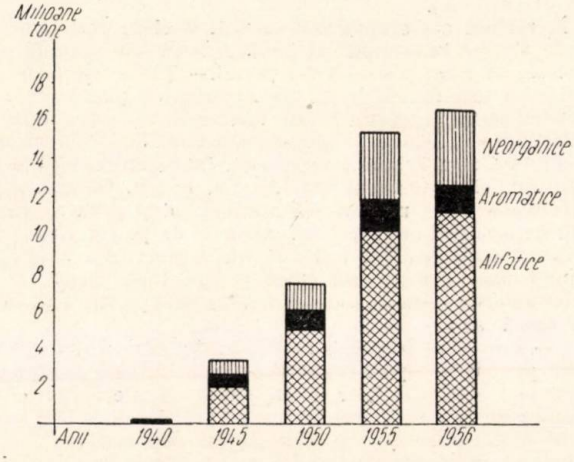


Fig. 3

Aşa dar, în vreme ce industria mondială se dezvoltă, în ultimii ani, în general, în progresie aritmetică, cea petrochimică saltă în progresie geometrică.

Dar produsele chimice obţinute din petrol şi gaze naturale nu sînt numai din grupa chimică organică. Domeniul de produse s-a extins şi asupra chimiei anorganice. Se obţine din petrol hidrogen sulfurat — respectiv sulf şi acid sulfuric — şi mai ales amoniac. Hidrogenul rezultat de la cracarea gazului metan este combinat cu azot şi transformat în amoniac de la care se ajunge cu uşurinţă la diferite alte îngrăşăminte chimice cu azot.

Pentru a arăta raportul dintre produsele obţinute din petrol, dăm în fig. 3 felul cum se repartizează produsele petrochimice — pe plan mondial — pe cele două grupe mari : organică (hidrocarburi alifatice şi aromatice) şi anorganică.

Transformarea cea mai profundă produsă de petrol în chimia organică este că însăşi baza de plecare a acestei industrii s-a deplasat substanţial spre petrol şi gaze. Gudroanele din cărbuni, care de un secol au format principala materie primă a industriei organice, au ajuns la un consum mondial de maximum 12 milioane tone/an, iar creşterea lor este — aşa cum am mai arătat — prea înceată pentru a face faţă cerinţelor presante ale industriei chimice, fiind dependentă de producţia de cocs metalurgic. Deci, dacă la 12,8 milioane tone produse chimice *organice* obţinute din petrol şi gaze (diferenţa pînă la 16,6 mil. tone fiind produse anorganice) apreciem un consum de aproximativ 10 — 11 milioane tone petrolifere (cu gaze naturale) faţă de 12 milioane tone gudroane, reiese că participarea acestor două importante materii prime a ajuns aproape la egal.

În doi trei ani, produsele petrolifere folosite în chimizare vor depăşi gudroanele. De altfel, în unele ţări raportul dintre produsele petrolifere şi gudroanele folosite în chimia organică s-a deplasat net în avantajul produselor petrolifere. Astfel în Statele Unite ale Americii chimicalele obţinute din petrol reprezintă 75 % faţă de numai 25 % cele din gudroane.— În Canada raportul este de 80 % produse petrochimice faţă de 20 % din gudroane.— Faptul că pe plan mondial gudroanele îşi păstrează încă predominanţa, se datoreşte în special, situaţiei statelor industriale ale Europei de vest unde petrochimia a pătruns abea în ultimii 5 ani, şi unde chimicalele din gudroane reprezintă încă 90 % faţă de numai 10 % cele din petrol.

O imagine mai generală a evoluţiei bazei de materii prime în industria chimică organică o redăm în fig. 4. Reiese că participarea produselor petrolifere (cu gaze naturale) reprezintă 41 % în anul 1955 şi că produsele chimice obţinute prin distilarea lemnului şi prin fermentaţia produselor vegetale participă cu tot mai puţin, ajungînd la abea 6 % în anul 1955. Gudroanele mai reprezentau în anul 1955 circa 53 % dar înainte de anul 1960 este sigur că petrolul va reprezenta peste 50 % din total.

Cu toate acestea este o greşeală să afirmăm că petrolul *înlocuieşte* gudroanele în chimia organică. Este mai corect

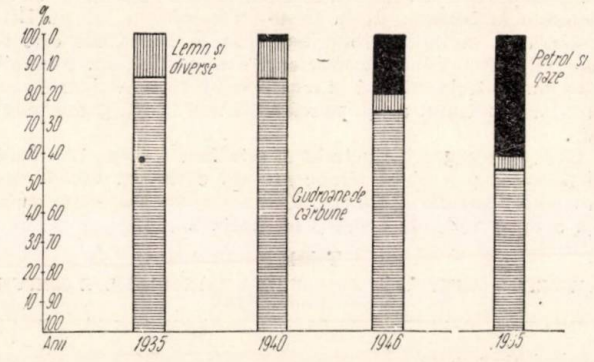


Fig. 4

să spunem că produsele petrolifere şi gazele naturale *completează* insuficienţa gudroanelor, faţă de dinamica vie de creştere a industriei chimice organice.

*

Să vedem acum, în linii mari, principalele direcţii pe care s-a dezvoltat şi se dezvoltă industria petrochimică. Menţionăm, că nu vom urmări toate produsele chimice care se pot obţine din diferiţi derivaţi ai petrolului. În acest domeniu s-au scris (şi se scriu mereu) sute de cărţi şi mii de articole. Ne vom mărgini a sublinia din cele cîteva produse principale obţinute din petrol care se valorifică prin chimizare numai pe acele, care prezintă fie o realizare tehnologică interesantă, fie o importanţă economică deosebită.

În ţiţeiuri se găsesc — ca atare — puţine produse ce ar putea fi folosite direct în industria chimică : hidrocarburi parafinice uşoare, acizi naftenici, uneori compuşi aromaţi, hidrogen sulfurat, etc.

Chiar distilarea şi rafinarea produselor petrolifere nu au dat, la început, cîtuşi de puţin, speranţe pentru perspectivele de chimizare ce au apărut mai tîrziu. Ideia realizării de produse chimice din petrol a venit odată cu întrebuinţarea metodei de cracare, datorită căreia, s-au obţinut, în gazele de cracare, hidrocarburi nesaturate, extrem de reactive, care la început s-au folosit în special prin polimerirare şi alchilare, pentru a mări cantitatea de benzină şi a-i îmbunătăţi calităţile.

Au apărut astfel materii prime secundare : etilena, propilena, butilena şi izobutilena, iar mai tîrziu hidrocarburile aromatice. De la prelucrarea gazelor petrolifere s-a trecut uşor la prelucrarea gazelor naturale, iar metanul şi-a cucerit un loc tot mai important.

Acestor produse chimice rezultate în prima fază, aplicîndu-se metode de prelucrare din ce în ce mai variate şi mai energice s-a putut realiza o întreagă serie de derivaţi cu întrebuinţările cele mai neaşteptate.

Multă vreme, spre exemplu, hidrocarburile din petrol şi mai ales gazele naturale au rezistat acţiunii oxigenului, dar de îndată ce s-a putut găsi temperatura, presiunea şi catalizatorii prielnici s-au obţinut alcooli, aldehide şi cetone, la început foarte greu de separat mai ales că ele sînt susceptibile de a se oxida mai repede, dar mai tîrziu odată cu dezvoltarea metodelor moderne de separare şi această problemă a fost fericit rezolvată.

Compoziţia chimică a fracţiunii petrolifere care se chimizează are un rol hotărîtor, atît în obţinerea produselor dorite, cît şi în aplicarea metodelor de prelucrare. De aceea nu am crezut de prisos să dăm în tabela 1 o comparaţie între compoziţia petrolului cu a gazelor de rafinărie, şi a celor naturale, iar pentru ca comparaţia să fie cît mai explicită, am menţionat şi compoziţia gazelor de cocserie.

La chimizare se întrebuinţează cele mai variate produse din petrol. În primul rînd gazele de rafinărie. Ele se degajează prin încălzire pînă la 20°C şi sînt un amestec de hidrocarburi $C_1 - C_4$; acestea formează baza de plecare pentru obţinerea hidrocarburilor olefinice şi în special a etilenei.

Se folosesc apoi la cracare fracţiuni de benzine şi white spirit care conţin şi hidrocarburi naftenice. Prin dehidrogenarea catalitică a acestora se trece destul de uşor de la ciclohexan la benzen, de la metil-ciclohexan la toluen. Este trecerea de la hidrocarburi naftenice la aromatice care se face sub acţiunea unor catalizatori şi se numeşte „aromatizare".

Se mai întrebuinţează la cracare motorină şi chiar ţiţeiul brut iar în ultimul timp, pe scară tot mai largă, gazele naturale.

La cracarea gazelor petrolifere este foarte important dacă se foloseşte procedeul termic sau cel catalitic. Compoziţia produselor rezultate prin aceste procedee variază foarte mult, aşa cum se vede de altfel şi în tabela 2.

Tabela 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ (ÎN PROCENTE) A PRINCIPALILOR COMPUŞI CE SE CHIMIZEAZĂ

Componenţi	Gaze			Petrolul
	de cocserie	de rafinărie	naturale	
Hidrogen	56,9	—	—	4
Metan	29,3	36,8	91,0	9
Etan	—	51,7	3,1	25
Etilenă	—	—	—	5
Propan	—	—	17	46
Propilenă	—	—	—	10
Butan	—	5,8	—	—
Pentan şi Hexan	—	5,7	—	—
Azot	4,0	—	2,7	—
Oxid şi bioxid de carbon	5,8	—	0,8	—
Diverse	restul	restul	restul	restul

Tabela 2

CRACAREA GAZELOR DE PETROL (ÎN PROCENTE)

	Termică	Catalitică
Hidrogen	8,0	29,6
Metan	33,4	18,0
Etan	22,1	8,0
Etilenă	2,1	4,0
Propan	7,0	15,0
Propilenă	7,0	8,0
Butan (normal şi izo)	6,0	10,5
Butilene (normal şi izo)	9,8	7,9
Hidrocarburi C_5 şi superioare	restul	restul

Reiese astfel foarte clar, spre exemplu, că etilena nu se poate obţine în mod economic decît prin cracare catalitică.—

Etilena, cea mai simplă olefină a luat un avînt atît de extraordinar în ultimii ani, în primul rînd prin întrebuinţarea sa la obţinerea unui alt important intermediar, oxidul de etilenă, cît şi la fabricarea industrială a polietilenei, încît ea este considerată ca principalul produs al petrochimiei.

Ceea ce a reprezentat în secolul trecut benzenul, extras din gudroane şi datorită căruia a fost posibilă dezvoltarea rapidă a industriei coloranţilor şi medicamentelor, este astăzi etilena care a realizat salturile cele mai impresionante atît în fabricarea maselor plastice, cît şi a alcoolului etilic. În aceste domenii etilena intră în concurenţă tot mai mult cu acetilena, fabricată pînă de curînd numai din carbid şi apă.

Dar dezvoltarea chimizării petrolului a dus şi la studiul prelucrării chimice a gazului metan, respectiv a gazelor naturale. Metanul, atît de inert la început, a putut fi cracat la acetilenă, materie primă la fel de preţioasă în industria chimică ca şi etilena.

Deci, acetilena produsă din carbid (obţinut la rîndul său din cocs şi var) se poate obţine industrial şi din gaz metan. Mai mult, procedeul din gaz dă o acetilenă mai ieftină fapt ce-i asigură succesul.

Astăzi asistăm la o dublă concurenţă. Pe deoparte între acetilena din carbid şi cea din gaz metan, dar această întrecere s-a rezolvat oarecum după specificul fiecărei ţări. Cele cu bogăţii de gaze naturale au făcut rapid trecerea spre gaze (Italia), în vreme ce ţările cu zăcăminte bogate în cărbuni şi sărace în gaze au mers mai departe pe procedeul acetilenei din carbid (Germania).

În ultimii ani o nouă concurenţă, şi chiar mai crîncenă se desfăşoară între acetilenă (indiferent că este obţinută din carbid sau gaze) şi etilenă din petrol.— Ţările bogate în petrol cum sînt Statele Unite ale Americii au părăsit drumul folosirii acetilenei şi au mers tot mai accentuat spre etilenă. Astfel în anul 1956 în S.U.A. s-au consumat 300 000 tone acetilenă faţă de 1 500 000 tone etilenă. Interesant este că în ultimii ani chiar ţări cum sînt Anglia, Belgia, Olanda, merg spre folosirea tot mai masivă a etilenei deşi şi-au construit industrie petrochimică pe bază exclusivă de petrol importat.

Concurenţa deschisă între acetilenă şi etilenă a pus pe primul plan analiza economică pentru toate posibilităţile industriale de fabricare a acetilenei. O scurtă privire a acestora ne arată că :

a.— Procedeul fabricării acetilenei din carbid este convenabil pentru transport şi stocaj.— De asemenea, producerea acetilenei este uşoară, iar costul instalaţiei este foarte redus. Preţul ridicat al acetilenei din carbid provine de la fabricarea carbidului pentru care se foloseşte multă energie.

b.— Producerea acetilenei din gaze naturale trebuie făcută lîngă sonde sau conducte. Fiindcă transportul acetilenei este dificil şi periculos, instalarea de chimizare trebuie făcută lîngă sursa de acetilenă. Un inconvenient provine din faptul că acetilena rezultată este amestecată cu alte gaze şi este necesară separarea şi concentrarea ei, fapt costisitor.

c.— Acetilena din gaz metan (SACHSSE) cîştigă mereu teren cu toate dificultăţile ce mai trebuie eliminate (costul ridicat al energiei electrice).— Această metodă are nevoie şi de o fabrică de oxigen. Între produsele secundare se obţine şi gaz de sinteză.

d.— Procedeul Wulf elimină costul energiei electrice căci cracarea se face termic în cuptoare. Deşi separarea acetilenei de ceilalţi produşi este greoaie, acetilena rezultată se bucură de un preţ de cost scăzut.

Concurenţa dintre acetilenă şi etilenă se datoreşte în bună parte faptului că din amîndouă aceste materii prime se pot obţine unii produşi comuni cum sînt : acetaldehida, clorura de vinil, acetatul de vinil, nitrilul acrilic, alcoolul etilic, etc.

Acetaldehida care se foloseşte la fabricarea acidului acetic, anhidridei acetice, iar prin metoda aldol la fabricarea butadienei se poate obţine atît prin hidratarea directă a acetilenei cît şi de la etilenă via alcool etilic. De asemenea nitrilul acrilic se poate fabrica fie din acetilenă cu acid cianhidric, fie din etilenă via etilen-oxid şi acid cianhidric. Clorura de vinil se obţine fie prin tratarea acetilenei cu acid clorhidric, fie prin clorurarea oxidului de etilenă obţinut din etilenă.

Dintre produsele chimice obţinute din petrol, mai ieftine decît cele rezultate prin căile clasice, şi care au ajuns să se fabrice, în cantităţi masive de sute de mii de tone anual, trebuie să amintim şi alcoolul etilic. Acesta s-a obţinut timp

de secole prin fermentaţie, pînă cînd s-a realizat în Germania procedeul sintetic prin metoda greoaie de tratare a acetilenei în faza lichidă (cu catalizator sulfat mercuric) la acetaldehidă şi apoi hidrogenarea acesteia în prezenţa cuprului redus. Procedeul s-a dovedit neeconomic faţă de sinteza alcoolului pornind de la etilena din gazele petrolifere. Dar chiar procedeul fabricării alcoolului etilic din etilenă prin metoda acidului sulfuric, obţinerea esterului repesctiv şi hidroliza acestuia, este tot mai mult înlocuit prin noua metodă de hidratare directă a etilenei la alcool etilic. Acest procedeu a intrat în producţia industrială abia în anul 1951 şi a cîştigat în fiecare an susţinători din cauză că alcoolul rezultat este de mare puritate, ieftin, iar instalaţia nu comportă dificultăţi speciale.

Astăzi, producţia mondială de alcool sintetic pe bază de petrol, depăşeşte 600 000 t/an.

Olefina următoare etilenei este propilena. Prin analogie cu fabricarea stirenului — pornind de la benzen şi etilenă — s-a trecut la tratarea benzenului cu propilenă, obţinîndu-se cumenul, iar de la acesta fenolul, materie primă tot mai cerută în ultimii ani. S-a realizat astfel o metodă industrială interesantă pentru completarea producţiei de fenol, ce se obţinea înainte din gudroanele cărbunilor. Cea mai importantă întrebuinţare a propilenei este însă la sinteza glicerinei. Acest produs atît de cerut nu numai pentru fabricarea de explozivi, ci în vremea din urmă, în special, pentru fabricarea de răşini alchidice, nu mai putea fi obţinut în cantităţi suficiente prin deglicerinizarea grăsimilor, iar realizarea sintezei sale la scară industrială din propilenă este considerată ca una dintre cele mai importante realizări ale chimiei organice şi este comparată cu sinteza amoniacului din domeniul chimiei anorganice.

Hidrocarburile cu patru atomi de carbon în moleculă, rezultate din petrol : butan (normal şi izo), butilenă (normală şi izo) sînt legate de fabricarea butadienei şi deci de cauciucul sintetic. Cauciucul sintetic prin valoarea producţiei poate fi considerat ca unul dintre cei mai importanţi produşi ai petrochimiei. Menţionăm că producţia mondială de butadienă din petrol, principala materie primă la fabricarea cauciucului sintetic, a depăşit un milion tone anual, iar producţia mondială de cauciuc sintetic a ajuns în anul 1956 la 1 711 000 tone faţă de 1 873 000 tone cauciucul natural. În doi ani, producţia de cauciuc sintetic va depăşi pe aceea a celui natural.

Dintre cauciucurile sintetice, cel mai răspîndit este tipul Buna - S(Gr-S), reprezentînd peste 80% din producţia totală a cauciucurilor sintetice. El se obţine prin copolimerizarea butadienei cu stirenul. Butadiena a fost realizată industrial prin mai multe metode. Între cele două războaie mondiale, în U.R.S.S. s-a pus la punct fabricaţia industrială (Lebedev), pornind de la alcoolul etilic (obţinut prin fermentaţie). În Germania s-a pornit de la acetilena din carbid pe două căi — aldol şi Reppe — dar în timpul ultimului război mondial, în S.U.A. s-a fabricat butadiena necesară cauciucului sintetic din butan via butilenă. Mai tîrziu s-a realizat trecerea de la butan la butadienă printr-o singură fază (Houdry). În decursul războiului, pentru a satisface nevoile frontului, s-a fabricat în SUA butadienă şi după metoda sovietică pornind de la alcoolul etilic.

Evident, că în toate aceste procedee : sovietic, german şi american, specificul local şi sursa de materii prime influenţează hotărîtor asupra economicităţii metodei.

În Italia, unde s-au descoperit în ultimii ani zăcăminte importante de gaze naturale, cauciucul sintetic se fabrică din acetilena obţinută din gazul metan, în special după brevetul german Reppe. Este important de semnalat faptul că Anglia, care are investiţii importante în plantaţiile de cauciuc în Extremul Orient, a început din anul 1956 să treacă la fabricarea de cauciuc sintetic din petrol.

Fabricarea stirenului, cealaltă materie primă care se copolimerizează cu butadiena pentru obţinerea cauciucului sintetic de tipul Buna-S, se obţine tot mai mult pe cale petrochimică : prin alchilarea benzenului cu etilena şi dehidrogenerea etilbenzenului rezultat din aceasta. Este încă una din întrebuinţările importante ale etilenei.

Dar extinderea întrebuinţărilor benzenului (la fabricarea stirenului, fenolului, etc.) a pus din nou problema măririi producţiei de benzen.

Am amintit că cel fabricat din gudroanele din cărbuni deşi reprezintă milioane de tone anual, nu mai era suficient şi s-a trecut la fabricarea benzenului prin dehidrogenarea hidrocarburilor naftenice din petrol. Această metodă nu poate fi folosită în ţările industriale ale Europei de Vest, care se aprovizionează în special cu ţiţei din Orientul Mijlociu care, după cum se ştie, este sărac în hidrocarburi naftenice.

Ciclizarea parafinelor s-a dovedit neeconomică căci necesită două operaţiuni greoaie : ciclizare şi dehidrogenare, dar reformarea catalitică a acestora (cu platină) duce la rezultate bune. Eforturile pentru a se obţine benzen şi pe alte căi a dus la descoperirea a două noi procedee, ambele pornind de la acetilenă şi care au dat bune rezultate în faza pilot. Este vorba de trimerizarea acetilenei cu ajutorul unor catalizatori speciali şi tratarea acetilenei cu radiaţiuni β.

Fabricarea polietilenei — această importantă materie plastică — prin polimerizarea etilenei, fie după procedeul I.C.I. în instalaţii care trebuie să reziste la presiuni de 1000 at; precum şi realizarea polietilenei la presiune joasă, cu ajutorul catalizatorilor Ziegler, sînt considerate ca pietre de hotar în evoluţia petrochimiei.

*

Nu putem încheia această scurtă prezentare a cîtorva aspecte economice asupra chimizării petrolului, industria care s-a dezvoltat cu paşi gigantici în numai cîţiva ani, fără a privi posibilităţile principalelor ţări industriale ale lumii în faţa acestei noi industrii.

Trecerea de la chimia cărbunelui spre chimia petrolului se face masiv, chiar în ţările cu bogăţii importante de cărbuni, deoarece petrolul poate da produse chimice ce nu se pot obţine — în mod economic — sau în cantităţi suficiente din cărbuni. Ţările care nu au bază suficientă de cărbuni (Franţa, Japonia) fac trecerea spre petrol şi mai rapid, chiar dacă nu au producţie proprie de petrol şi îşi fondează toată această industrie petrochimică pe ţiţei importat.

Ţări bogate şi în cărbuni şi în petrol şi în gaze naturale sînt numai Uniunea Sovietică şi Statele Unite ale Americii. Anglia şi Germania, bogate în cărbuni, îşi extind rapid industria petrochimică.

Italia, care nu are nici cărbuni, nici petrol, dar are o producţie importantă de gaze naturale (aproximativ cît a ţării noastre) se orientează spre chimizarea gazului metan. Germania, unde tendinţele autarhice se manifestă încă, renunţă cu greu la chimizarea cărbunelui, industria de bază în această ţară, pentru chimizarea petrolului sau a gazelor naturale, unde baza de materii prime este insuficientă şi caută să extindă tot mai mult procedeul Lurgi, de gazeificare completă a huilei, căutînd să facă o legătură cît mai strînsă între chimia cărbunelui şi a petrolului căci foloseşte ca materie primă gaze din cărbune şi le aplică procedee de valorificare întrebuinţate în special în petrochimie.

În tabela de mai jos, centralizăm posibilităţile şi potenţialul chimiei organice în principalele ţări industriale ale lumii. Semnul + sau — arată existenţa sau lipsa bazei de materii prime a ţării respective. Dacă aceste semne sînt încercuite, arată că există şi producţie de chimicale pe baza acestui produs : |+| din materii prime şi proprii |—| producţie industrială pe bază de materie primă importată.

Ţări	Cărbuni	Petrol	Gaze naturale
U.R.S.S.	|+|	|+|	|+|
S.U.A.	|+|	|+|	|+|
Germania	|+|	|—|	—
Marea Britanie	|+|	|—|	—
Franţa	|+|	|—|	—
Italia	—	—	|+|
Japonia	+	|—|	—

O NOUĂ METODĂ GRAVIMETRICĂ RAPIDĂ PENTRU DOZAREA CADMIULUI

Prof. dr. E. Poper, L. Popa, V. Junie şi L. Roman

Literatura de specialitate indică numeroase metode volumetrice, gravimetrice şi fizico-chimice pentru dozarea cadmiului.

Dintre metodele volumetrice menţionăm dozarea iodometrică a cadmiului, preconizată de H. B. Wieser şi E. J. Durham [1] prin care se precipită cadmiul sub formă de sulfură, care după dizolvare se tratează cu iod în exces şi excesul de iod se titrează cu tiosulfat de sodiu.

Gravimetric, cadmiul se poate doza sub formă de oxid, sulfat şi pirofosfat de cadmiu [2]. Cele mai numeroase metode însă, sînt cele gravimetrice rapide.

G. Spacu şi J. Dick [3] dozează cadmiul sub formă de amină complexă, prin precipitare cu sulfocianură de amoniu în prezenţa piridinei.

Metoda amintită a fost adaptată la dozarea volumetrică a cadmiului de către G. Spacu şi M. Kuraš [4]. Autorii titrează excesul de sulfocianură argentometric după neutralizarea piridinei cu acid azotic.

G. Spacu şi G. Suciu [5] dozează cadmiul prin precipitare cu azotat de cupruetilendiamină, în prezenţa iodurii de potasiu.

Se mai cunosc şi alte metode de dozare a cadmiului cu reactivi organici.

P. Wenger şi F. Masset [6] dozează cadmiul prin precipitare cu antranilat de sodiu, iar P. Souchay [7], prin precipitare cu sulfocianură de amoniu şi antipirină sau piramidon. S. I. Gusev [8] dozează cadmiul în mediu acid, cu antipirină în prezenţa bromurei de potasiu.

J. Barcelo [9] dozează cadmiul prin precipitare sub formă de [Cd Bzd] SO_4.

G. Spacu şi M. Kuraš [10] instituiesc o metodă de dozare a cadmiului prin intermediul mercaptobenztiazolului.

L. M. Corenman [11] dozează cadmiul cu brucină în prezenţa iodurii de potasiu.

Prin intermediul unor reactivi organici cum ar fi 2-mercapto-4,5-difenilimidazol, 2-mercapto-1,4,5-trifenilimidazol şi 3-*o*-tolil-5-mercapto-1,3,4-tiodiazol, M. Kuraš [12] elaborează metode de dozare pentru o serie de cationi, printre care şi cadmiul.

Dintre metodele fizico-chimice, citäm metoda preconizată de Hobart H. Willard şi George M. Smith [13], prin care se titrează cadmiul potenţiometric cu clorură de tetrafenilarsonium.

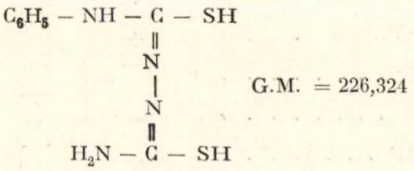
Arnoldo Liberti şi E. Cervone [14] titrează cadmiul amperometric cu mercaptobenztiazol.

S. I. Siniakova [15] determină cantitativ cadmiul, polarografic.

S. Silver, T. W. Kethely şi H. A. Kriete [16] titrează cadmiul electrometric cu sulfură de sodiu.

Dintre metodele mai recente, amintim metoda de dozare a cadmiului cu etilendiamintetraacetat disodic elaborată de E. G. Brown şi T. Hayes [17].

Deoarece pe de o parte, unele din metodele citate în literatură, utilizează ca reactivi substanţe organice greu accesibile, altele fiind greu de reprodus, dînd rezultate nesatisfăcătoare şi avînd o sensibilitate scăzută, iar pe de altă parte continuînd seria cercetărilor noastre în ceea ce priveşte comportarea diferiţilor ioni faţă de clasa de reactivi ce o avem în studiu, am instituit o nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea cadmiului cu monofenilhidrazodicarbontioamida (*N*-tioformilamino-*N'*-tioformil-anilino-hidrazină sau *N*-anilino-*N'* amino bistiocarbonhidrazină):



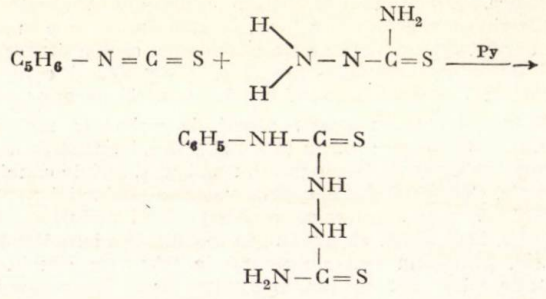
G.M. = 226,324

Lucrarea de faţă face parte dintr-un studiu mai larg, prin care urmărim înlocuirea hidrogenului sulfurat în chimia analitică pentru separarea cationilor. În prezent urmărim aspectul cantitativ al problemei, atît datorită faptului că cele mai multe precipitate sînt cristaline, filtrează uşor, sînt insolubile în apă, alcool, eter, cît şi datorită faptului că se obţin combinaţii macromoleculare.

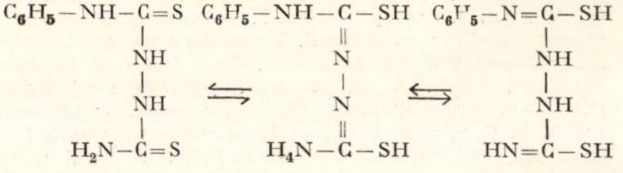
Într-o lucrare anterioară [18], publicată la Academia R.P.R., filiala Cluj, am prezentat o nouă metodă macro, semimicro- şi micro- de dozare a plumbului cu acest reactiv.

Sinteza reactivului este descrisă de Al. Silberg, I. Simiti, N. Cosma şi I. Proinov [19] într-o lucrare publicată la Academia R.P.R. filiala Cluj.

Aceasta este relativ simplă, uşor de efectuat, necesitînd aparatură şi substanţe accesibile oricărui laborator. Redăm mai jos schematic sinteza monofenilhidrazodicarbontioamidei:



În ceea ce priveşte mecanismul de acţiune al acestui reactiv, autorii amintiţi mai sus presupun existenţa unui echilibru în soluţie, între următoarele forme tautomere:



Monofenilhidrazodicarbontioamida se prezintă sub forma unei pulberi albe, amorfe, cu p. t. 175...176°C, care este solubilă în alcool, acetonă, piridină, hidroxizi alcalini şi insolubilă în apă şi acizi.

Am încercat să precipităm cadmiul cu soluţie de reactiv dizolvat în cantitatea minimă de hidroxid alcalin, însă alături de mercaptida de cadmiu, a precipitat şi hidroxidul de cadmiu, rezultatele în acest caz fiind nesatisfăcătoare.

Din acest motiv am lucrat numai cu soluţii alcoolice de reactiv.

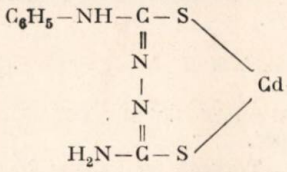
Ionii de cadmiu formează cu monofenilhidrazodicarbontioamida un precipitat amorf, stabil, de culoare albă, insolubil în apă, alcool, eter. Pentru a stabili constituţia precipitatului obţinut, am dozat elementele sulf şi cadmiu, iar rezultatele analizei sînt redate în tabela 1.

Din rezultatele obţinute am tras concluzia că un atom de cadmiu se combină cu o moleculă de reactiv, aşa cum de

Tabela 1

Elementul dozat	Forma de dozaj	% teoretic	% experimental	Δ %
Cd	$CdSO_4$	33,38	33,14	−0,24
S	$BaSO_4$	19,05	19,10	+0,05

altfel ne aşteptam, pe baza formulei stabilite în cazul dozării plumbului, cu acelaşi reactiv. În consecinţă, formula combinaţiei obţinute este următoarea :



G.M. = 336,718

Prepararea reactivului

Reactivul se prepară prin dizolvarea unui gram de monofenilhidrazodicarbontioamidă în 100 ml alcool, la cald. Soluţia fiind stabilă se poate conserva timp îndelungat. În acest caz se recomandă a se prepara o soluţie 0,5 %, deoarece la rece solubilitatea reactivului este mai mică.

Modul de lucru

Se dizolvă 0,01—0,15 g sare de cadmiu în circa 10—15 ml apă, se adaugă o cantitate egală de alcool şi se încălzeşte pe baie de apă. La această soluţie se adaugă soluţia de reactiv cu pipeta, picătură cu picătură, agitînd în continuu. Se obţine un precipitat alb, amorf. Se lasă pe baie circa 15 minute pentru depunerea precipitatului obţinut. Se filtrează printr-un creuzet filtrant, se spală precipitatul cu o soluţie caldă de alcool de 50 %, cu 2—5 ml alcool conc., iar la urmă cu 3—5 ml eter. Se usucă la etuvă între 105...110°C, circa 20—30 minute, iar după răcire se cîntăreşte ; f — 0,33385 ($\overline{1}$, 52355).

În cazul în care mediul este slab acid, datorită hidrolizei sării, la soluţia ce conţine ionii de cadmiu se adaugă înainte de precipitare circa 1 ml soluţie 2 n de acetat de sodiu.

Cu toate că uscarea la vid a precipitatelor este mai avantajoasă, în cazul de faţă precipitatul nu se poate usca la vid, deoarece în aceste condiţii nu se obţine o combinaţie stabilă, iar rezultatele experimentale nu sînt concludente.

După 7—8 uscări la vid a precipitatului, am ajuns la pondere constantă, însă nici în aceste condiţii nu am obţinut rezultate satisfăcătoare. Am presupus că precipitatul conţine o moleculă de apă de cristalizare pe care, prin uscare la etuvă ar pierde-o, dar această supoziţie nu a putut fi verificată pe toate determinările efectuate.

Deşi s-ar părea că metoda este neeconomică, datorită consumului mare de alcool, acest inconvenient este complet înlăturat deoarece alcoolul poate fi recuperat uşor, prin distilare pe coloană şi reutilizat. Determinările s-au efectuat pe o soluţie de acetat de cadmiu, a cărei titru a fost stabilit prin dozarea cadmiului sub formă de sulfat şi cu azotat de cupruetilendiamină, precum şi pe o soluţie de sulfat de cadmiu al cărei titru a fost stabilit prin cîntărire exactă şi verificat prin dozarea cadmiului sub formă de fosfat de cadmiu şi amoniu şi sub formă de $[CdI_4]$ $[Cu\ en_2]$.

În tabela 2 sînt cuprinse rezultatele experimentale obţinute la dozarea cadmiului cu monofenilhidrazodicarbontioamidă. Prima coloană cuprinde volumul de soluţie măsurat cu microbiureta. Problele însemnate cu + corespund la soluţia de acetat de cadmiu ; cele însemnate cu × corespund unei soluţii de sulfat de cadmiu, iar cele neînsemnate, corespund tot unei soluţii de sulfat de cadmiu însă cu alt titru.

Dăm mai jos şi rezultatele calculului statistic :

$$M = 100{,}14$$
$$S^2 = 2{,}12 \cdot 10^{-2}$$
$$P\,\% = 1{,}07 \cdot 10^{-1} \qquad n = 9$$

în care :

M este media determinărilor ;
S^2 — dispersia determinărilor în jurul mediei ;
$P\,\%$ — precizia în procente calculată pentru o siguranţă de 0,95.

Din datele tabelei 2 precum şi din datele statistice se poate constata că dozarea cadmiului cu monofenilhidrazodicarbontioamidă poate fi efectuată cu rezultate bune. Erorile absolute sînt cuprinse între limitele de + 0,3 % şi — 0,2 %.

Pentru a urmări sensibilitatea metodei am luat în lucru cantităţi mai mici de ioni de cadmiu. Am lucrat în condiţiile descrise la tehnica de lucru. Rezultatele obţinute ne-au demonstrat că metoda de dozare a cadmiului cu monofenilhidrazodicarbontioamida se pretează şi la semimicrodozări.

În tabela 3 sînt redate rezultatele experimentale obţinute în cazul semimicrodozărilor.

Adnotările tabelei 3 sînt identice cu cele din tabela 2.

Dăm mai jos şi rezultatele calculului statistic :

$$M = 99{,}97$$
$$S^2 = 3{,}22 \cdot 10^{-1} \qquad n = 5$$
$$P\,\% = 7{,}08 \cdot 10^{-1}.$$

Observaţii

Datele au fost calculate din toate probele experimentale, nealegînd pe cele mai apropiate.

Rezultatele cuprinse în tabela 3 ne arată că metoda propusă de noi pentru semimicrodozarea cadmiului este precisă, iar erorile absolute pentru probele ce conţin mai mult de 0,01 g ioni de cadmiu sînt cuprinse între limitele ± 0,15 %.

Tabela 2

Nr. crt.	sol. ml	pp. g	Cd teoretic g	Cd experim. g	Diferenţă mg	Cd %	Δ%
1	7+	0,1122	0,037378	0,037440	+0,062	100,18	+0,18
2	9+	0,1442	0,048057	0,048119	+0,062	100,14	+0,14
3	10	0,1686	0,056207	0,056278	+0,071	100,12	+0,12
4	9	0,1520	0,050586	0,050744	+0,158	100,31	+0,31
5	8	0,1345	0,044966	0,045049	+0,083	100,16	+0,16
6	7	0,1182	0,039345	0,039461	+0,116	100,30	+0,30
7	10x	0,1327	0,044236	0,044302	+0,066	100,15	+0,15
8	10x	0,1326	0,044236	0,044268	+0,032	100,08	+0,08
9	8x	0,1058	0,035389	0,035322	—0,067	99,81	—0,19

Tabela 3

Nr. crt.	sol. ml	pp g	Cd teoretic g	Cd experim. g	Diferenţă mg	Cd %	Δ%
1	5	0,0482	0,028104	0,028110	+0,006	100,02	+0,02
2	3 x	0,0397	0,013271	0,013254	—0,017	99,87	—0,13
3	3 x	0,0398	0,013271	0,013287	+0,016	100,12	+0,12
4	2 x	0,0267	0,0088472	0,0089138	+0,00656	100,70	+0,70
5	1,5x	0,0197	0,0066354	0,0065769	—0,00585	99,12	—0,88

Ultimele două probe cuprinse în tabela 3 conţin cantităţi mai mici de ioni de cadmiu (6 mg şi 8 mg). Pentru aceste probe eroarea absolută este de — 0,88% şi + 0,70%. Dacă ţinem seama că în probele citate precipitatele au fost cîntărite la balanţa analitică şi că o diferenţă în plus sau minus de 0,2 mg dată de însăşi precizia balanţei, aduce o eroare de pînă la 1%, considerăm că şi aceste probe sînt bune. Din lipsă de aparatură adecvată (microbalanţă), nu am putut institui şi o micrometodă pentru dozarea cadmiului. Încercările calitative ne-au arătat că limita de diluţie este de 20 γ/ml. Credem că metoda propusă de noi se pretează şi la microdozări, cum de altfel ne-am verificat supoziţia în cazul plumbului.

Concluzii

1. Metoda propusă de noi pentru dozarea gravimetrică rapidă a cadmiului, prin intermediul reactivului monofenilhidrazodicarbontioamidă este o metodă bună, deoarece combinaţia rezultată este unitară, stabilă şi are o pondere moleculară mare.

2. Metoda este precisă, erorile absolute pentru probele ce conţin mai mult de 0,01 g ioni de cadmiu fiind cuprinse între + 0,3% şi — 0,20%.

3. Metoda este simplă, uşor de mînuit şi rapidă. Timpul maxim reclamat de un dozaj este de circa 2 ore, cu toate că după cum s-a văzut, precipitatele trebuie uscate la etuvă.

4. Metoda poate fi utilizată şi pentru dozarea cadmiului în prezenţa metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase.

5. Metoda propusă de noi este mai sensibilă decît metodele existente pentru dozarea cadmiului cu reactivi organici.

6. Sinteza reactivului este uşoară şi poate fi efectuată în orice laborator, necesitînd o aparatură simplă şi materii prime accesibile.

Facultatea de Farmacie — Cluj
Laboratorul de chimie analitică

Bibliografie

1. *Wieser H. B.* şi *Durham E. I.*, J. Phys. Chem., 1928, *32*, 1061.
2. *Macarovici C. G.*, Manual de Chimie analitică cantitativă-Gravimetria, 1956.
3. *Spacu G.*, *Dick J.*, Travaux du Laboratoire de Chimie anorganique et analytique de l'Université de Cluj. Vol. 4, 1928—1930 pag. 241.
4. *Spacu G.* şi *M. Kuraš*, Chem. Z. 1935—I. 445.
5. *Spacu G.* şi *Suciu G.*, Travaux du Laboratoire de Chimie organique et analytique de l'Université de Cluj, vol.4, 1928—1930, 409.
6. *Wenger P.* şi *F. Masset*, Helv. Chim. Acta, 1940, *23*, 34.
7. *Souchay P.*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1940, *7*, 797.
8. *Gusev S. I.*, Jurnal analyticeskoi himii, IV, 1949, nr. 3, 175—182 .
9. *Barcelo J.*, Chem Z. 1934 II, 1960.
10. *Spacu G.* şi *M. Kuraš*, Chem. Z. 1935, II, 2984.
11. *Corenman I. M.*, Chem. Z. 1939, I, 2650.
12. *Kuraš M.*, Chem. Z. 1941, II, 84.
13. *Willard H. Hobart* şi *Smith G.*, Chem. Z. 1939, II, 2819.
14. *Arnaldo Liberti* şi *Cervone E.*, Chem. Z. 1951, I. 764
15. *Siniakova S. I.*, Chem. Z. 1942, I, 392.
16. *Silver S*, *Kethely T. W.* şi *Kriele H. A.*, Chem. Z. 1951, I, 3095.
17. *Brown E. G.* şi *Hayes T.*, Chem. Z. 1955, I, 5611.
18. *Popper E.*, *Popa L.* şi *Junie V.* şi *Roman L.*, sub tipar.
19. *Silberg Al.*, *Simiti I.*, *Cosma N.* şi *Proinov I.*, Asupra unor adiţii la senevoli (nota I.) sub tipar.

ERIOCROMCIANINA CA INDICATOR ÎN CHELATOMETRIE

Chim. C. Manoliu

Chelatometria, sau cum mai este cunoscută sub denumirea de complexometrie, este o metodă de analiză volumetrică relativ nouă, dar care datorită celor trei caracteristici de bază ale ei: rapiditate, simplicitate şi precizie a găsit foarte multe aplicaţii în diverse domenii ale chimiei analitice.

Această nouă metodă permite rezolvarea cu mult succes a unor dozări volumetrice neaccesibile pînă în prezent. De aceea, ea poate fi considerată ca unul din cele mai frumoase succese în domeniul chimiei analitice obţinute în ultimul timp. Titrările chelatometrice se bazează pe formarea unor combinaţii complexe de tip chelat cu metalele, punîndu-se în acelaşi timp în libertate ioni de hidrogen.

Dintre substanţele de bază care au această proprietate şi sînt utilizate pînă în prezent putem cita: acidul nitrilotriacetic, acidul uramildiacetic, acidul etilendiaminotetraacetic, sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic şi acidul 1-2-diaminociclohexantetraacetic.

Cea mai mare importanţă o prezintă sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic, cunoscută sub diverse denumiri din care cele mai frecvent întîlnite sînt de: complexon III, chelaton III, E D T A şi altele.

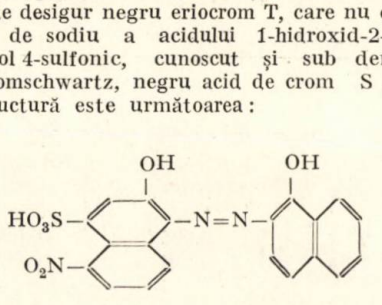
În cadrul acestor titrări volumetrice în care se utilizează sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic, se întrebuinţează pentru sezisarea punctului de echivalenţă aşa numiţii indicatori complexometrici.

Aceşti indicatori sînt de fapt reactivi sensibili care formează cu ionul metalic respectiv, complecşi intens coloraţi.

Întotdeauna este necesar ca stabilitatea complexului format între sarea disodică a acidului etilendiaminotetraace, tic şi metalul respectiv de analizat să fie mai mare decît stabilitatea complexului colorat format între acelaşi metal şi indicator. Aceasta deoarece prin adăugarea soluţiei de complexon III într-o soluţie care conţine complexul colorat metal-indicator, intensitatea coloraţiei virează la punctul de echivalenţă, deoarece complexonul III va deplasa ionul metalic din complexul acestuia cu indicatorul. Prin aceasta, soluţia îşi schimbă coloraţia care corespunde de cele mai multe ori coloraţiei indicatorului necomplexat.

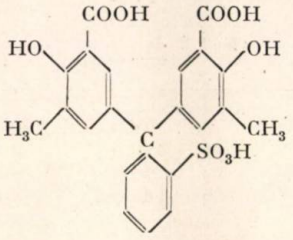
În clipa de faţă, în literatura de specialitate sînt cunoscuţi o mulţime de indicatori complexometrici, dintre care cei mai uzuali întîlniţi sînt: negru eriocrom T, tyron, benzcatechinviolet, ftaleincomplexon, variamin l a u, *a*-pyridil-*b*-azonaftol PAN, alizarin S, dithizona, morinul, pyrogalol roth, calcin, *p*-fuxin hexacetic şi alţii.

Din această pleiadă de indicatori, cel mai important ca utilizare este desigur negru eriocrom T, care nu este altceva decît sarea de sodiu a acidului 1-hidroxid-2-naftilazo-5-nitro-2 naftol 4-sulfonic, cunoscut şi sub denumirea de Alizarinchromschwartz, negru acid de crom S sau F 241, a cărui structură este următoarea:



Dat fiind că acest colorant folosit în chelatometrie ca indicator se obţine foarte greu, prepararea lui fiind de obicei patentată, ne-am gîndit să încercăm să folosim un alt colorant în locul negrului eriocrom T şi anume eriocromcianina.

Eriocromcianina este un colorant a cărui structură cu totul diferită de a negrului eriocrom T este redată mai jos :



În comerţ se găseşte de obicei, sub forma sării de sodiu $C_{23}H_{15}O_9SNa_3$ prezentîndu-se sub forma unei pulberi roşii violacee solubile în apă. Coloraţia soluţiei sale apoase este funcţie de *p*H-ul mediului, astfel în mediu acid este roşie-portocalie, în mediu alcalin este violetă, iar în mediu puternic amoniacal este galben-verzuie.

Colorantul este folosit de mult la determinarea fotometrică a aluminiului, cu care formează un colorant intens violet. Aceeaşi coloraţie se obţine şi cu titanul, fierul trivalent şi cuprul bivalent.

În cazul aluminului şi titanului, combinaţiile colorate ce se formează sînt foarte stabile. În cazul fierului (III) şi cuprului (II), stabilitatea este mai mică, încît prin adaos de soluţie de complexon III, culoarea virează de la violet la roşu-portocaliu, în mediu slab acid în cazul fierului şi la verde deschis în mediu amoniacal în cazul cuprului.

Aceste fapte arată posibilitatea imediată a folosirii indicatorului citat în cazul determinărilor chelatometrice a fierului şi cuprului.

Folosindu-ne de cele expuse mai sus, am încercat să verificăm dacă eriocromcianina reacţionează şi cu alţi ioni metalici uzuali.

Astfel unul din primele rezultate obţinute a fost în cazul magneziului, nichelului şi cobaltului, care în mediu amoniacal dau coloraţii intens violete, care prin adăugare de soluţie de complexon III virează în diverse nuanţe cuprinse între roşu-portocaliu şi verde.

Cel mai mare interes îl prezintă faptul că eriocromcianina reacţionează cu ionii de magneziu la fel ca şi negru eriocrom T (deosebirile constau numai în nuanţa culorilor), deoarece soluţiile titrate de magneziu (sulfat de magneziu) sînt folosite pentru retitrarea excesului de complexon III în cazul diverselor determinări indirecte a unor ioni metalici (Mn, Pb, Hg, In, Th etc.).

Eriocromcianina nu reacţionează cu calciu, cadmiu şi zinc, spre deosebire de negru eriocrom T, care reacţionează cu ultimii doi, adică cu cadmiu şi zinc.

Faptul că nu reacţionează cu ioni de calciu prezintă un deosebit interes deoarece poate fi folosit la fel ca şi negru eriocrom T pentru titrarea magneziului în prezenţă de calciu, respectiv la determinarea durităţii apei.

Partea experimentală am condus-o folosindu-ne de o soluţie de complexon III 0,05 *m* al cărei titru s-a stabilit în raport cu o soluţie de clorură de calciu, preparată din carbonat de calciu p. a. şi în prezenţă de murexid ca indicator, cum şi de o soluţie de indicator ecriocromcianină obţinută prin dizolvarea a 0,1 g eriocromcianină de provenienţă E. Merk în 1 ml acid acetic glacial şi completat la 100 ml cu apă distilată. Se obţine o soluţie roşie intensă ce se păstrează timp îndelungat.

În cazul determinărilor de magneziu s-a folosit o soluţie apoasă de sulfat de magneziu.

Din observaţiile practice reiese că determinarea magneziului în prezenţă de eriocromcianină se face cel mai bine prin adăugarea soluţiei de magneziu într-o soluţie de complexon titrată, exact măsurată şi alcalinizată puternic cu amoniac căreia i s-a adăugat indicator 1 ml la 100 ml soluţie, deoarece prin adăugarea inversă adică a soluţiei de complexon în soluţia de determinat, virajul culorii nu este destul de net.

Prin adăugarea de eriocromcianină într-o soluţie de complexon III alcalinizată puternic cu amoniac, se obţine o coloraţie galben-verzuie, care prin adăugarea soluţiei de magneziu, la punctul de echivalenţă virează spre roşu-portocaliu. Virajul este suficient de net, putîndu-se folosi după o oarecare experienţă chiar la determinarea titrului soluţiei de complexon III faţă de magneziu. În tabela 1 sînt redate rezultatele obţinute la determinarea magneziului dintr-o soluţie de sulfat de magneziu în prezenţă de eriocromcianină ca indicator.

Din tabela 1 reiese destul de clar că, precizia acestor determinări este suficientă, erorile ce se obţin fiind la limita celor admise de practica dozărilor volumetrice.

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE LA DETERMINAREA MAGNEZIULUI

Cantitatea Mg luată în lucru, mg	Cantitatea de Mg găsită, mg	Diferenţa mg	Eroarea relativă %,
12,16	12,03	—0,13	—1,0
12,16	12,04	—0,13	—1,0
12,16	12,05	—0,11	—0,9
24,32	24,21	—0,11	—0,4
24,32	24,23	—0,09	—0,38
24,32	24,24	—0,02	—0,33
36,48	36,40	—0,08	—0,2

La 1 ml soluţie complexon III 0,05 *m* corespund 1,216 mg Mg. În cazul determinărilor simultane a magneziului şi calciului se determină separat calciul în prezenţă de murexid, iar suma Ca+Mg se determină titrînd cu soluţia de cercetat un volum precis măsurat de soluţie de complexon III alcalinizată puternic cu amoniac în prezenţă de eriocromcianină.

Rezultatele obţinute în cazul dozării unui amestec de Ca şi Mg dintr-o soluţie de clorură de magneziu cu clorură de calciu, sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

REZULTATELE OBŢINUTE LA DETERMINAREA UNUI AMESTEC DE Ca ŞI Mg

Cantit. de Ca + Mg luat în lucru		Cantitatea de Ca găsită,	Cantitatea de Mg găsită,
mg Ca	mg Mg	mg	mg
18,94	12,16	18,94	12,00
18,94	12,16	18,95	12,05
37,38	24,32	37,88	24,21
37,88	12,16	37,88	12,10
37,88	18,16	37,89	12,12

În continuare, am verificat determinarea cuprului în prezenţă de eriocromcianină, determinare care este extrem de simplă şi sinonimă cu determinarea cunoscută a cuprului în prezenţă de murexid.

Din observaţiile noastre, reiese că cele mai bune rezultate se obţin atunci cînd se lucrează în modul următor.

La soluţia slab acidă ce conţine ioni de cupru (II) se adaugă cu precauţie o soluţie amoniacală de clorură de amoniu (10 g clorură de amoniu şi 70 ml hidroxid de amoniu 25 %, completîndu-se cu apă distilată la 1 litru) pînă ce precipitatul iniţial format de hidroxid de cupru se redizolvă, evitîndu-se un exces prea mare, (în cazul alcalinizării numai cu amoniac virajul la punctul de echivalenţă nu este suficient de net). Apoi se adaugă atîta soluţie de indicator pînă ce culoarea iniţială albastră a soluţiei trece în violet intens. Se titrează cu soluţia de complexon, pînă ce coloraţia virează de la violet la verde deschis. Înainte de punctul de echivalenţă se obţine o coloraţie verde măslinie, cînd trebuie acordată o deosebită atenţie deoarece încă 1—3 picături sînt suficiente ca virajul să se producă brusc spre verde deschis.

Rezultatele obținute în cazul titrărilor ionilor de cupru dintr-o soluție de sulfat de cupru în prezență de eriocromcianină sînt redate în tabela 3. Din datele expuse reiese concordanța determinărilor, rezultatele fiind puțin mai ridicate, totuși în limite admisibile.

Tabela 3

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA CUPRULUI

Cantitatea de Mg luată în lucru, mg	Cantitatea de Cu găsită, mg	Diferența, mg	Eroarea relativă, %
20	20,1	+0,1	+0,5
20	20,08	+0,08	+0,4
40	40,1	+0,1	+0,25
10	10,08	+0,08	+0,8
10	10,1	+0,1	+1,0

1 ml soluție complexon III 0,05 *m* corespunde la 3,177 mg Cu. La determinarea fierului în prezență de eriocromcianină care spre deosebire de determinările descrise mai sus, se efectuează în mediu slab acid se obțin rezultate extrem de precise, virajul la punctul de echivalență fiind foarte brusc și net.

La soluția de analizat ce conține ioni ferici se adaugă indicator, se obține o coloratie albastră violacee intensă. Se titrează cu soluția de complexon III pînă ce culoarea virează la roșu-portocaliu.

Rezultatele obținute se pot vedea în tabela 4, unde s-a folosit o soluție de clorură ferică a cărei titru s-a determinat gravimetric, iar în paralel s-au făcut titrări complexometrice în prezență de acid sulfosalicilic ca indicator.

La 1 ml soluție complexon III 0,05 *m* corespund 2,7945 mg Fe. Din cele descrise mai sus, reiese că eriocromcianina poate fi folosită în condiții foarte bune ca indicator complexometric.

Tabela 4

REZULTATE OBȚINUTE LA DETERMINAREA FIERULUI

Cantitatea de fier luată în lucru, mg	Cantitatea de Fe găsită, mg		Diferențe, mg	
	1. În prezență de acid sulfosalicilic	2. În prezență de eriocromcianină	I	II
22,5	22,6	22,5	+0,1	±0
22,5	22,6	22,5	+0,1	±0
45,0	45,1	45,0	+0,1	±0
45,0	45,1	45,0	+0,1	±0

Bibliografie

1. *Borchert O.*, Chemische Tehnik, nr. 6, 1956, p. 337.
2. *Liteanu C., Braun T.*, Revista de Chimie, nr. 3,1957, p. 378.
3. *Pribil R.*, Komplexometrie. Chemapol Tsechechoslovakia, 1955.
4. *Balogh A.*, Sinteza unor indicatori complexometrici de tip eriocrom. Revista de Chimie, nr. 5,1956, p. 275—278.
5. * * *, Eriocromcianina — Reactivi și Substanțe chimice, Editura de Stat, 1956, Traducere din limb, rusă
6. *Berger W.* și *Elvers H.*, Qualitative Kationenanalyse unter Verwendung von Metallindikatoren. Heft 2, p. 115 — 121, 1957. Z. anal. Ch. *154* 115, 1957.

NOTE

UN NOU TIP DE PRESĂ DE LABORATOR PENTRU STUDIUL MATERIALELOR PLASTICE

Ing. N. Goldenberg și ing. L. Rotkopf

În laboratorul de materiale plastice presa este după cum se știe o mașină de largă utilizare, folosită pentru studiul majorității polimerilor. Ea este utilizată fie pentru a cunoaște comportarea la presare a polimerilor, fie pentru a realiza din ei epruvete sau obiecte.

În general presele de laborator se utilizează intr-un număr finit de procedee dintre care cele mai importante sînt următoarele :

1. Presare prin compresiune.
2. Mulaj la presiune joasă.
3. Presarea stratificatelor.
4. Presare prin transfer.
5. Presare prin injecție.
6. Extrudere prin presare cu piston.
7. Determinarea capacității de curgere.
8. Decupare prin stanțare.
9. Ambutisare la cald sau la rece.

Pentru executarea unei operațiuni dintre cele amintite, se alege, fie cîte o presă specifică fiecărei tehnologii, fie se utilizează o presă destinată unei tehnologii pentru altă tehnologie. Așa de exemplu cu o presă obișnuită de compresiune se pot face și presarea stratificatelor, mulaj la presiune joasă, presare prin transfer și eventual alte lucrări. Această soluție este însă limitată și prezintă și inconvenientul de a nu asigura toate condițiile specifice tehnologiei utilizate.

În acest caz fie că se recurge la artificii care nu sînt deobicei comode, fie că se fac concesii în respectarea tehnologiei. Așa de pildă în cazul exemplului de mai sus, referitor la utilizarea presei de compresiune în cazul presării stratificatelor va fi nevoie de suporți robuști pentru plăcile de presare. În cazul presării prin transfer se cere dimpotrivă o înălțime mare ceea ce limitează posibilitățile, și în plus nu se poate realiza viteza mare de deplasare a pistonului, cerută de tehnologia normală.

Problema care ne-am pus-o a fost realizarea unei mașini cu cît o mai largă gamă de utilizări care să răspundă și cerințelor de precizie caracteristice studiilor de laborator. O asemenea mașină pe lîngă cerințele unei mașini industriale, trebuie să poată măsura, regla și eventual înregistra mărimile procesului mecanic și anume forța și viteza de deplasare a pistonului precum și mărimi termice, electrice sau de timp.

Celelalte condiții diferă de la un procedeu la altul sau sînt comune unora din procedee după cum se va arăta, mai jos, din examinarea unor criterii de analiză a preselor.

a) *Din punctul de vedere al mișcării pistonului*

1) În cazurile :

— presării prin compresiune
— mulajului la presiune joasă
— presării stratificatelor

presiunea trebuie să fie constantă, mișcarea pistonului compensînd orice eventuală tasare sau curgere a materialului.

2) În cazurile :

— presării prin transfer
— extruderii prin presare cu piston
— presării prin injecție
— decupării prin ștanțare
— ambutisării la cald sau la rece

presiunea nu trebuie să fie neapărat constantă ci trebuie să aibă un moment maxim; pistonul însă trebuie să acționeze rapid atît la presare, cît și la retragere.

3) În cazul determinării capacității de curgere se cere de asemenea o presiune constantă, dar viteza de deplasare a pistonului trebuie să fie reglabilă în funcție de metoda de încercare folosită.

b) *Din punctul de vedere al montării dispozitivelor și al mobilității lor.*

1) În cazurile :

— presării prin compresiune
— mulajului la presiune joasă
— decupării prin ștanțare
— ambutisării la cald și la rece

se cere un ghidaj foarte bun a platanului mobil şi posibilităţii de prindere foarte rigidă a dispozitivelor.

2) În cazul presării de materiale stratificate se cere un perfect paralelism al platanelor şi o suprafaţă utilă cît mai mare în raport cu forţa maximă a presei pentru a o utiliza cît mai bine.

3) În cazurile :
— presării prin transfer
— presării prin injecţie
— determinării capacităţii de curgere
se cer deschideri foarte mari între platane.

O presă care să satisfacă toate aceste condiţii poate fi fără îndoială clasificată ca un banc experimental pentru studiul condiţiilor de presare a materialelor plastice.

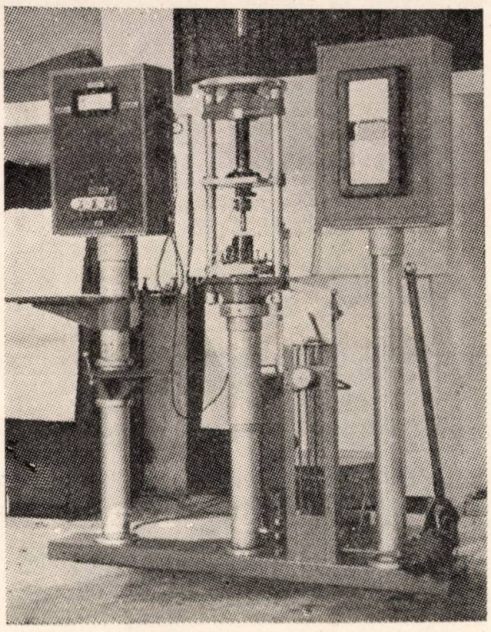


Fig. 1

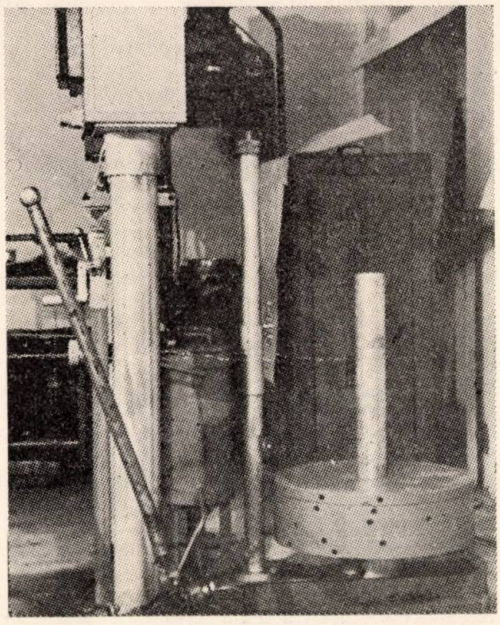


Fig. 2

Atît în literatura de specialitate, cît şi în cataloagele comerciale nu am găsit o maşină de asemenea performanţe.

Presa de laboratror, prezentată în fig. 1 şi 2 a fost concepută şi proiectată în laboratorul de prelucrare a materialelor plastice din IGEGHIM şi realizată în atelierul mecanic al institutului.

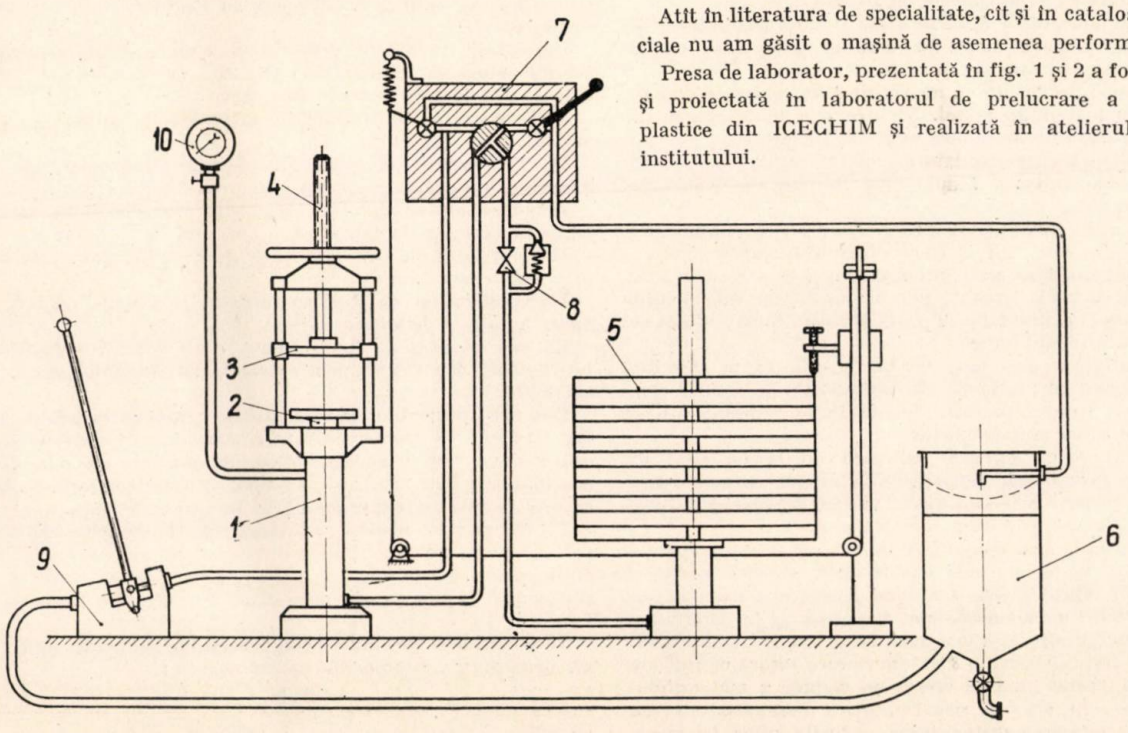


Fig 3 Schema instalaţiei hidraulice

Descrierea presei

Aşa cum rezultă din fig. 3, maşina se compune din mai multe subansamble şi anume :

— Presa propriu zisă care cuprinde : *1* cilindrul, *2* pistonul, *3* placa de reazim. Placa de reazim este mobilă şi se poate deplasa vertical cu ajutorul şurubului *4*, acţionat de un volant. Acumulatorul hidraulic *5* cu greutăţi, *6* rezervorul de ulei, *7* distribuitorul de cale. 8 ventilul de reglare a vitezei,

9 pompa hidraulică (manuală sau mecanică,) *10* panoul de măsuri mecanice.

Cu montajul arătat şi cu echipamentul prescris se pot realiza următoarele condiţii de lucru :

1) Forţă 0—10 tone cu o presiune pe pistonul presei de 0—100 kg/cm².

2) Deschiderea între platane poate fi reglată între 0 şi 600mm.

3) Cursa pistonului 0—250 mm.

4) Din punctul de vedere al alimentaţiei hidraulice a cilindrului *1* se pot realiza, cu ajutorul distribuitorului *7*. următoarele situaţii :

a) Refularea uleiului din pompă direct în cilindru cu ridicare a întregei curse a pistonului. În acest caz viteza de deplasare a pistonului depinde de debitul pompei.

b) Refularea uleiului din pompă simultan în cilindru şi acumulator. În acesta viteza pistonului depinde iniţial (pînă la ridicarea acumulatorului) de debitul pompei şi apoi de eventualele tasări ale materialului plastic, acumulatorul compensînd orice deplasare, la presiune constantă.

c) Refularea uleiului din pompă în acumulator, iar după încărcarea acestuia legarea lui la presă. În felul acesta presarea se face folosind acumulatorul ca sursă de ulei, adică fără şocuri şi la presiune riguros constantă.

5) Reglarea temperaturei se face printr-un termometru cu rezistenţă + regulator în intervalul 0...250°C sau cu o sondă dilatometrică care poate fi înlocuită cu un termometru de contact.

6) Curba deplasării pistonului presei în funcţie de timp, se face foarte precis şi sigur măsurînd nu deplasarea acestuia, ci acea a pistonului acumulatorului.

Într-adevăr deplasarea pistonului acumulatorului este de 10 ori mai mare decît aceea a pistonului presei, deoarece suprafaţa de secţiune a primului este de 10 ori mai mică decît a celui din urmă.

Practic ca pistonul presei să urce cu 1 mm trebuie ca pistonul acumulatorului să coboare cu 10 mm.

Transmisia hidraulică fiind fără joc şi fără posibilitate de uzură, apare limpede avantajul soluţiei adoptate, asupra sistemelor de amplificare mecanică folosite curent.

7) Presa este prevăzută cu un ventil *8* de reglare a vitezei de ridicare a pistonului presei. Să urmărim funcţionarea lui pe schema instalaţiei hidraulice a presei (fig. 3).

Cînd se încarcă acumulatorul, uleiul refulat de pompă trece prin distribuitorul *7* apoi prin supapa de reţinere a ventilului *8*.

La trecerea din acumulator spre presă, această supapă este închisă şi uleiul este silit să treacă prin ventilul *8*.

Prin închiderea mai mult sau mai puţin a acestui ventil, prevăzut cu tambur gradat, putem regla debitul uleiului care merge de la acumulator la presă şi prin aceasta viteza cu care se ridică pistonul presei.

Cînd ventilul *8* este larg deschis presiunea în cilindrul presei este egală cu presiunea din acumulator şi rămîne constantă în tot timpul presării. Lucrurile se schimbă atunci cînd ventilul *8* este aproape închis.

Într-adevăr dacă supunem un material la un efort de schimbare a formei sale geometrice (exemplu curgere într-o matriţă) materialul va ceda încet, viteza depinzînd de presiune, temperatură şi natura materialului.

Cînd ventilul *8* este deschis complect, presa este capabilă să urmărească materialul mai repede decît cedează acesta şi presiunea din cilindru este egală cu aceea din acumulator. Dacă materialul nu ar opune nici o rezistenţă la deformare, presiunea din cilindru ar fi mai mică decît cea din acumulator.

Închizînd treptat ventilul *8* putem reduce viteza de ridicare a pistonului presei pînă la viteza de cedare a materialului din matriţă . În această situaţie, orice neregularităţi sau variaţiuni în curgerea materialului, datorită unor fenomene plastice intime, se vor exterioriza prin variaţiuni corespunzătoare ale presiunii uleiului din cilindru, înregistrate pe o diagramă a cărei interpretare va fi foarte instructivă pentru studierea amănunţită a capacităţii de curgere a materialului şi chiar a structurei sale intime.

Înregistrarea curbei deplasărilor şi a presiunilor în funcţie de timp se face cu un aparat complex, care fiind utilizabil şi la alte maşini, va face obiectul unei comunicări ulteorioare.

8) Montarea matriţelor sau a altor dispozitive se va face fie cu bride fixate în canale coadă de rîndunică dispuse diagonal pe platane, fie pe dornuri fixate în centrul platanelor.

Presa este prevăzută cu următoarele dispozitive suplimentare :

Un sistem de siguranţă al acumulatorului care limitează înălţimea maximă de ridicare a acestuia şi-l protejează de răsturnare.

Două mese speciale pentru mînuirea matriţelor şi a sculelor, foarte robuste deşi se pot deplasa în orice poziţie pe coloanele panourilor de instrumente.

Douăzeci de discuri de fontă folosite pentru încărcarea acumulatorului, de cîte 50 kg fiecare, asigură 20 trepte de forţă în intervalul 0—10 tone.

În concluzie se poate aprecia că maşina realizată atinge scopurile propuse. Ea poate fi şi va fi încă dezvoltată prin elaborarea unor dispozitive şi accesorii specifice studiului fiecărei tehnologii. În acest mod se vor putea cunoaşte şi defini parametrii optimi pentru prelucrarea maselor plastice prin presare.

CONSIDERAŢII ASUPRA COMPOZIŢIEI TEREBENTINELOR DIN R.P.R.

Ing. P. Ştefănescu şi Yvonne Ştefănescu

Coniferele din ţara noastră furnizează industriei chimice o serie de materii prime importante, printre care şi terebentina.

Aceasta se întrebuinţează fie ca solvent, fie ca produs iniţial pentru diferite sinteze. Pentru extragerea terebentinei se cunosc mai multe procedee, compoziţia acesteia fiind diferită de la caz la caz. Acest lucru, deşi prezintă o mare importanţă, cercetînd literatura rezultă că a fost studiat puţin (I. I. Bardîşev : *Jurnal Pricladnoi Himii*). În ţara noastră s-au făcut cercetări restrînse, studiindu-se în special terebentina obţinută prin antrenare cu vapori de apă sau prin distilare.

Industrial, după felul procedeului urmat, se cunosc următoarele feluri de terebentină : (V. S. Vasecikin : *Tehnologia substanţelor extrase din lemn*).

1. Terebentină obţinută prin antrenare cu vapori de apă sau distilare sub vid.

II. Terebentină de extracţie, obţinută la prepararea colofoniului de extracţie cu solvent, prin distilare din miscelă.

III. Terebentină de abur, se obţine prin distilarea aşchiilor lemnoase sau la fabricarea săpunului de colofoniu.

IV. Terebentina sulfat, rezultă de la fabricarea celulozei prin procedeul sulfat.

V. Terebentina de distilare uscată, se obţine prin distilarea uscată a lemnului răşinos şi a răşinei.

La noi în prezent funcţionează două fabrici care obţin terebentină din răşini, prin extracţie cu solvent-benzină de extracţie.

Dat fiind importantele cantităţi de răşină ce se pot recolta din pădurile de conifere din ţara noastră, am considerat că este necesar pentru a alege metoda de obţinere a terebentinei cea mai adecvată utilizării acesteia, să facem o serie de cercetări, rezultatul expunîndu-l în lucrarea de faţă.

În încercările noastre am analizat terebentina produsă de lemnul de pin, menţionăm însă că terebentina aparţinînd altor specii de conifere are o compoziţie diferită, care se accentuează în funcţie de procedeul de extracţie utilizat.

*

Terebentinele obţinute prin procedeele indicate mai sus, au următoarea compoziţie aproximativă :

Tabela 1

Procedeul de obţinere a terebentinei	Compoziţie, în %					
	α—pinen	β - pinen	caren Δ_3	izo Δ_3 caren	limonen dipenten terpinolen	diverşi componenţi
Prin antrenare cu vapori . .	48	8	16	9	14	5
De extracţie .	50	5	15	5	11	14
Prin distilare .	40	14	12	3	21	10
Procedeul sulfat	60	2	10	4	2	22
Distilare uscată	48	7	14	6	12	23

Examinînd datele prezentate în tabela 1, rezultă că indiferent de metoda utilizată pentru extracţie, sînt prezente în fiecare terebentină toate componentele principale. Aşa cum arată şi literatura de altfel, am numit fracţiunea care distilă între 164...172°C, *d*-terpen, compoziţia neputînd fi precizată (probabil izomeri ai carenului).

Calitativ toate terebentinele au o compoziţie identică, iar din punct de vedere cantitativ, diferenţele nu sînt accentuate. În privinţa activităţii optice a pinenului cercetările sînt în curs întrucît unele rezultate obţinute sînt contradictorii cu cele prezentate în literatură.

Compoziţia terebentinei variază foarte mult în funcţie de specia arborelui, de calitatea materiei prime, de metoda de obţinere şi de alţi factori. Caracteristicile probelor de terebentină analizate de noi au fost următoarele :

Tabela 2

Felul terebentinei	n_D^{20}	d_{20}^{20}	$(\alpha)_D$	alcooli %
De extracţie	1,4705	0,8660	+ 18,34	6
Prin distilare	1,4718	0,8663	+ 15	5
Procedeul sulfat . . .	1,4695	0,8602	+ 21	2
Distilare uscată . . .	1,4730	0,8650	+ 6,00	30

I. Terbentina de extracţie

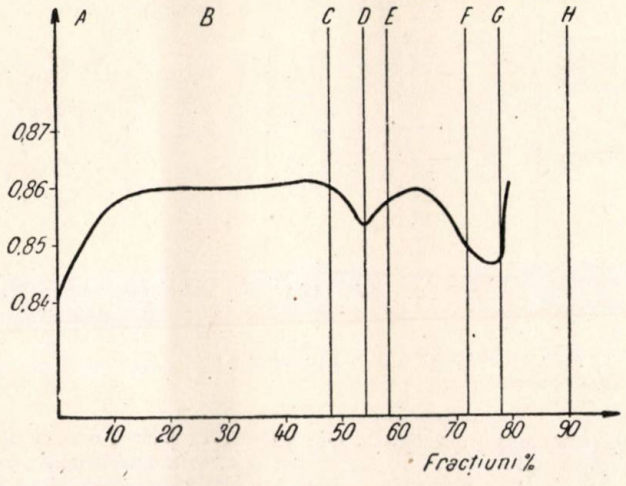


Fig. 1

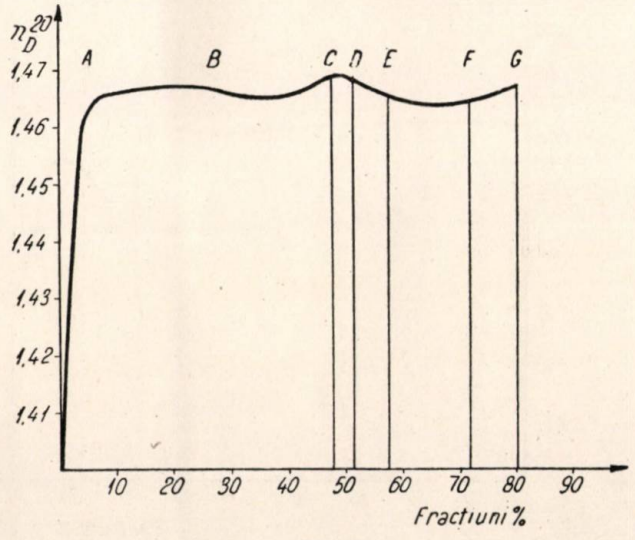


Fig. 2

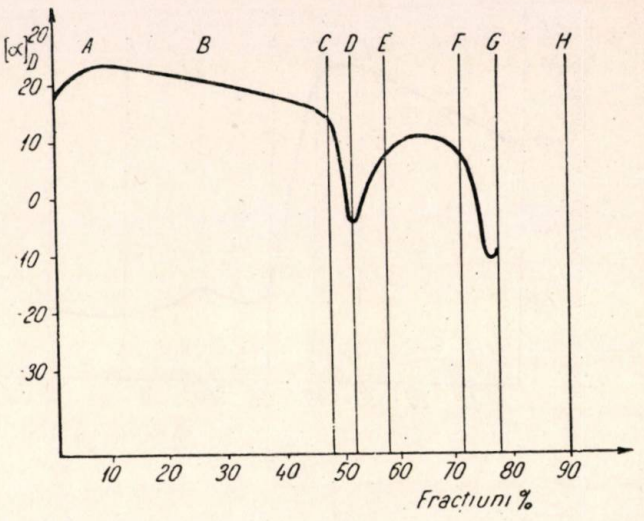


Fig. 3

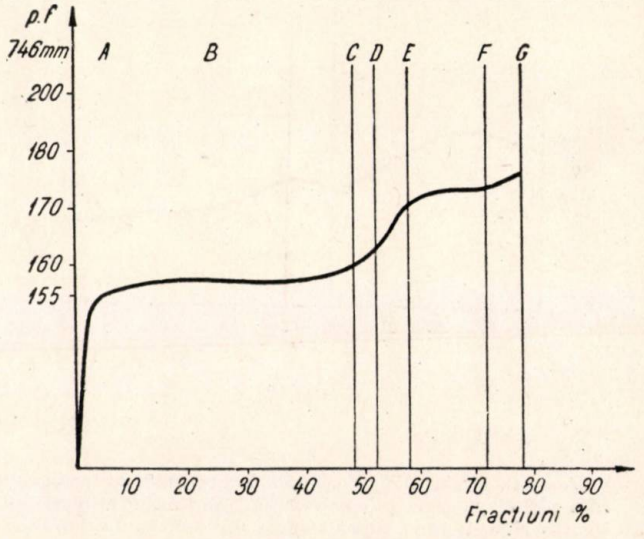


Fig. 4

Primele porţiuni care distilă conţin benzină provenită de la extracţie. Terebentina de extracţie se caracterizează prin conţinut mai redus în pinen, conţinut mai bogat în caren, posedă o cantitate mai mare de produse de oxidare a terpenelor, în special alcooli terpenici. Benzina conţinută — pînă la 7% — scade din calitatea terebentinei.

Terebentina de extracţie se întrebuinţează în industria lacurilor şi vopselelor.

Terbentina de abur

Această terebentină se caracterizează printr-o apropiere din punct de vedere calitativ, cu terebentina obţinută din răşină prin distilarea în vid. Se deosebeşte însă de aceasta printr-un conţinut mai scăzut în pinen şi printr-un conţinut ridicat în produse de oxidare şi de izomerizare. Se întrebuinţează în industria textilă — imprimarea coloranţilor — în industria cauciucului şi la degresarea lînei.

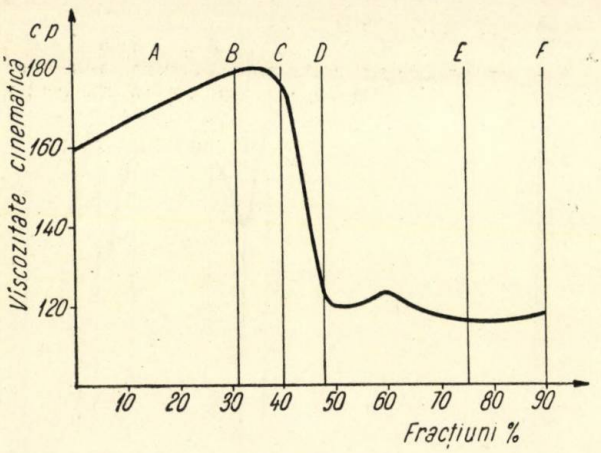


Fig. 5

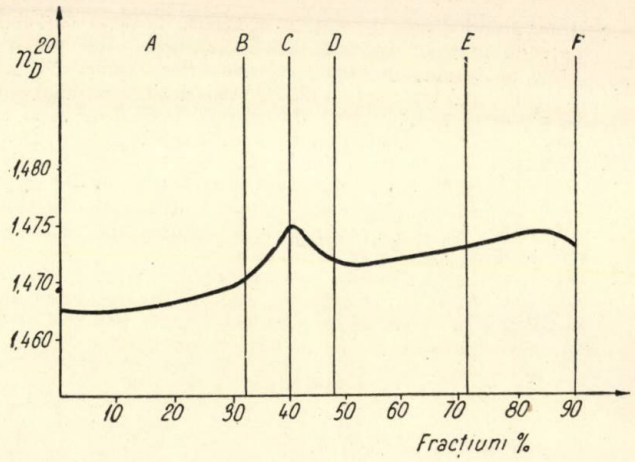


Fig. 6

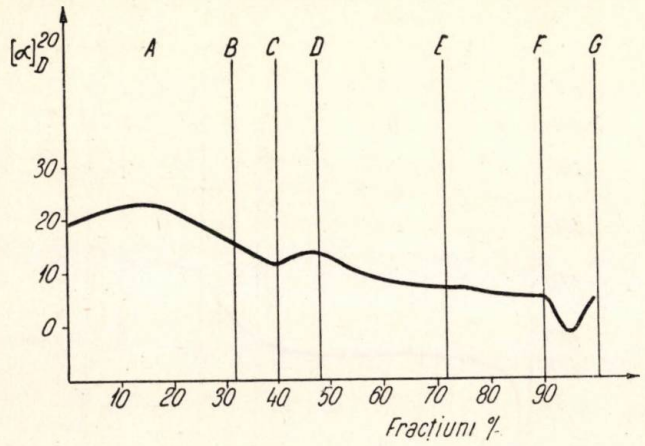


Fig. 7

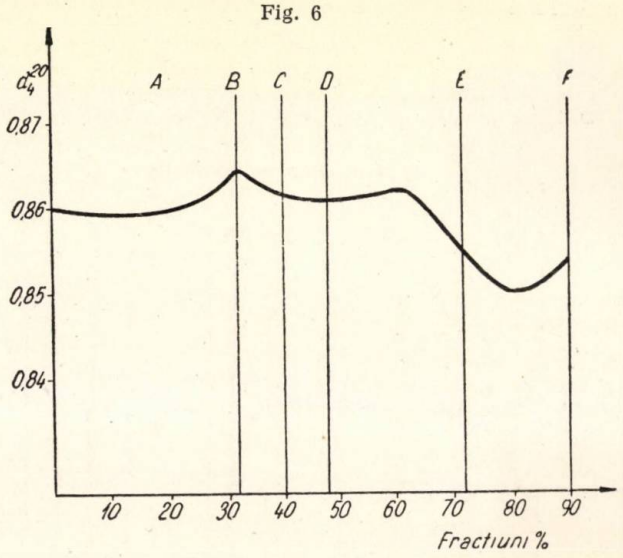


Fig. 8

III. Terbentina sulfat

Această terebentină se apropie foarte mult de terebentina din răşină, în privinţa compoziţiei. Conţinutul în pinen este foarte ridicat, fiind cuprins între 60 — 80%. La fabricarea celulozei după metoda sulfat, în cursul fierberii, se separă substanţele răşinoase conţinute în lemn.

Randamentul mediu în ulei sulfat brut pentru o tonă celuloză este de 5 — 10 kg pentru pin. Prin purificarea acestuia, distilarea în vid cu abur şi tratarea cu clorură de var sau cărbune activ, se obţin 5 — 7 kg terebentină rafinată.

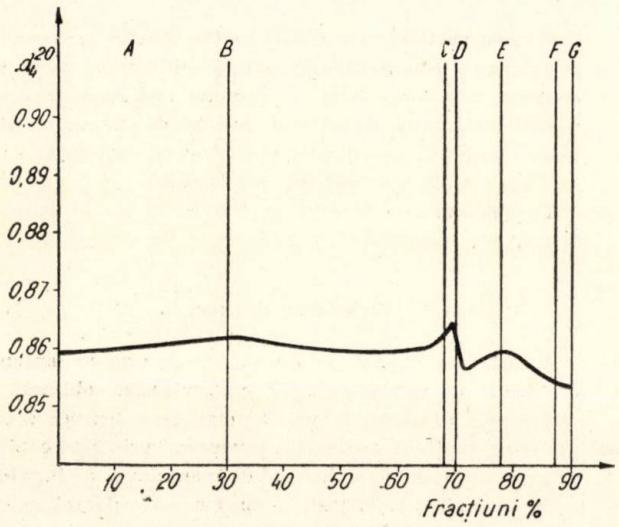


Fig. 9

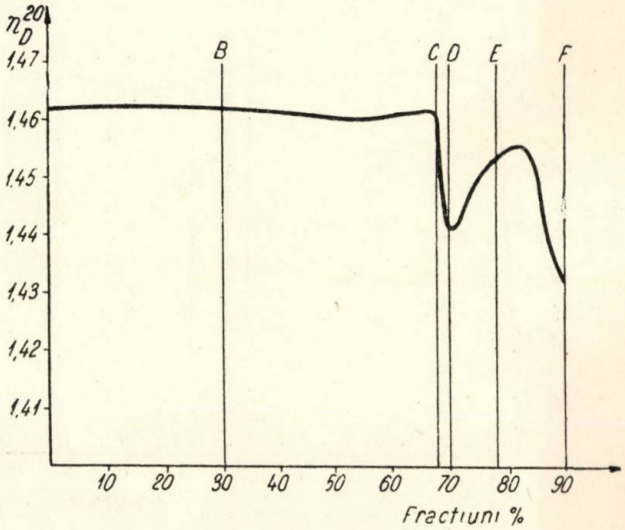


Fig. 10

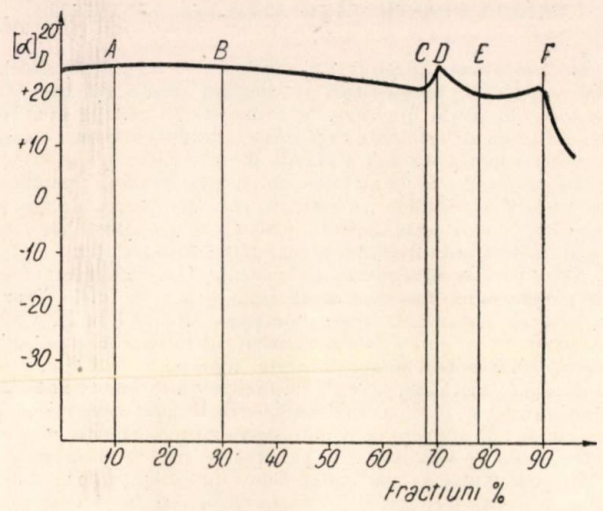


Fig. 11

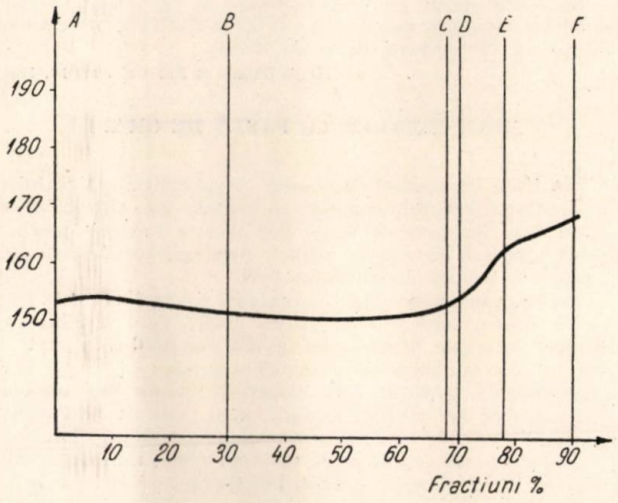


Fig. 12

IV. Terbentina de distilare uscată

Terebentina de distilare uscată provine din rășina extrasă din cioatele de pin. În prezent, la noi în țară, nu se valorifică cioatele, ele fiind lăsate în pământ și pe alocuri sînt doar utilizate drept combustibil.

Această terebentină necesită o purificare pentru a fi utilizată. Ea este caracterizată printr-un conținut ridicat în alcooli și toluen. Calitatea ei este mult mai scăzută, conținînd

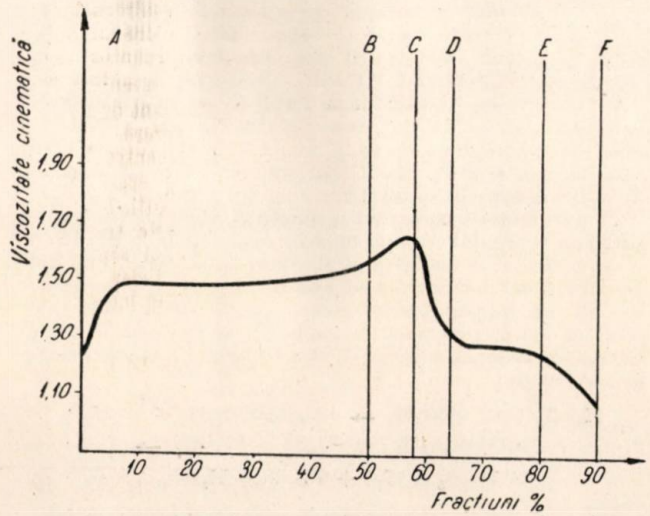


Fig. 13

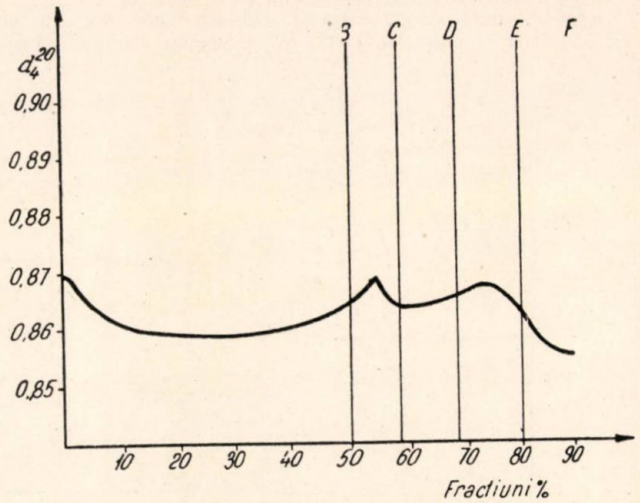


Fig. 14

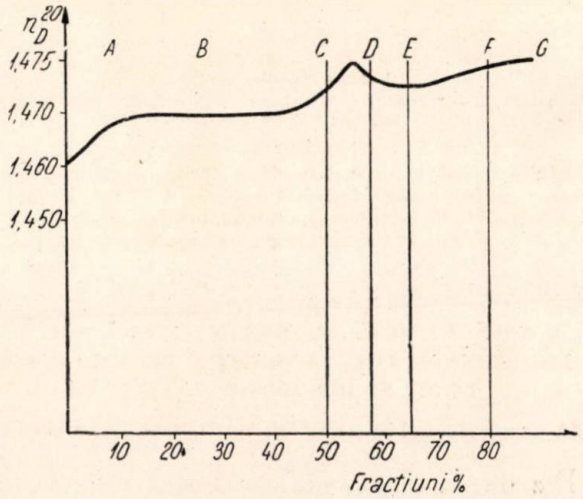


Fig. 15

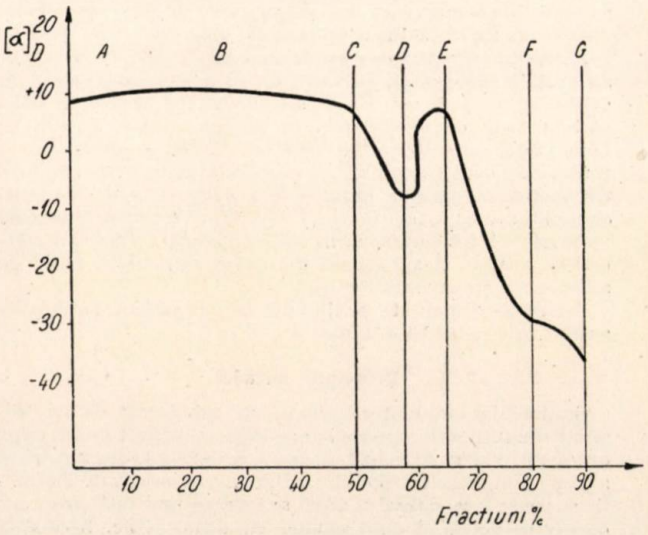


Fig. 16

produşi de izomerizare — dipenten, silvestren, etc. — uleiuri de colofoniu, fenoli, aldehide, cetone şi produse de descompunere termică a lemnului şi colofoniului.

Terebentina de distilare uscată are un conţinut mai redus în pinen, conţine mult caren şi produse de oxidare a terpenelor. Ea mai conţine şi pînă la 10% benzină.

Această terebentină, datorită calităţii inferioare, este întrebuinţată în industria de lacuri şi vopsele. Datorită con-

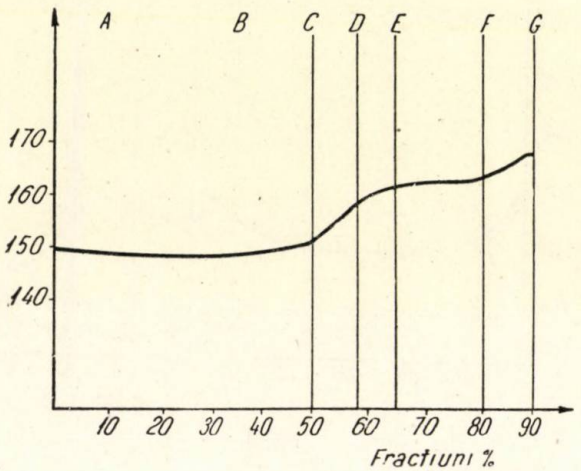


Fig. 17

Legenda figurilor 1—17:
A — benzină; *B* — α pinen; *C* — β pinen; *D* — terpenă; *E* — Δ caren; *F* — terpene; *G* — fracţiuni grele.

ţinutului ridicat în dipenten, dă la uscare un film care se usucă greu. Este foarte indicată pentru a fi folosită drept combustibil lichid la motoare. Conţinutul ridicat în alcooli o face să fie întrebuinţată la flotarea minereurilor — fracţiunile grele.

O NOUĂ METODĂ DE DOZARE A GRĂSIMILOR EMULSIONATE PRIN ADSORBŢIE PE UN SUPORT INERT ŞI DESORBŢIE SELECTIVĂ

Ing. Isabella Harati şi ing. Rose-Thea Schip

Dozarea grăsimilor emulsionate după metodele gravimetrice clasice este destul de greoaie şi are unele deficienţe importante. În principiu se lucrează astfel: amestecul de grăsimi şi emulgatori se diluează cu apă şi se extrage apoi cu solvenţi. Emulgatorul rămîne în soluţie apoasă, iar grăsimea insolubilă în apă trece în solvent (eter etilic sau eter de petrol). Se spală apoi soluţia apoasă cu solvent pentru a extrage urmele de grăsime şi se spală soluţia de solvent cu apă pentru a îndepărta urmele de emulgator. În timpul acestor spălări se formează la intersecţia celor două zone lichide, o emulsie foarte persistentă, care provoacă pierderi mari de substanţă. Pentru desfacerea acestor emulsii se adaugă de obicei diferiţi electroliţi sau cantităţi mari de solvenţi, dar totuşi separarea nu reuşeşte întotdeauna şi în afară de aceasta intervin pierderi de solvent şi substanţă din cauza agitării în pîlnii de separare, a transvazărilor etc.

Pentru a evita aceste neajunsuri, noi propunem metoda de analiză prin adsorbţie-desorbţie.

Principiul metodei

Grăsimile şi emulgatorii amestecaţi sub formă de emulsii, soluţii sau suspensii apoase se adsorb pe un suport inert, după care adsorbatul se filtrează, se usucă, se pune într-un patron şi se extrage în aparatul Soxhlet cu un solvent adecvat. Extracţia se poate face selectiv, adică se extrage mai întîi grăsimea cu eter de petrol şi apoi săpunul cu alcool etilic. Se distilă solvenţii respectivi.

TEORIA PLASTICITĂŢII APLICATĂ LA METALE

La numeroase întrebuinţări constructive actuale, metalele sînt supuse la temperaturi şi presiuni foarte ridicate, de exemplu la pilele nucleare, la avioanele cu reacţie etc. De aceea trebuie determinate cu precizie tensiunile maxime pe care le poate suporta un metal înainte de a se rupe.

S-a conceput o nouă metodă pentru determinarea punctului de rupere a metalelor, cunoscută sub denumirea de teoria plasticităţii care este aplicată pentru a se alege metalele care prezintă siguranţa maximă la o anumită întrebuinţare.

A fost necesar să se revizuiască concepţia privitoare la modul de a determina coeficientul de siguranţă a metalelor, care trebuie să corespundă unor numeroase utilizări noi. Astfel, s-a ajuns să se aplice teoria plasticităţii la studiul structurii metalelor, cărora li se aplică sarcini superioare limitei la care sînt supuse metalele, acestea nu mai revin la forma iniţială, cînd această presiune nu mai acţionează, însă nu ating punctul de rupere; acesta este domeniul plasticităţii, care este cuprins între limita de elasticitate şi punctul de rupere al metalelor.

În consecinţă, se vor putea folosi proprietăţile metalelor pînă la limita lor. Astfel, în unele cazuri nu are importanţă deformarea metalelor (de exemplu maşinile teleghidate), esenţialul este ca metalul să nu se rupă în cursul utilizării.

Se poate aplica teoria plasticităţii la fabricarea sîrmelor electrice, a barelor metalice şi a tuturor materialelor destinate să lucreze la temperaturi foarte înalte.

(După Chimie et Industrie, nr. 10, 1956).

ETANŞEIZAREA CU PASTĂ DE GRAFIT

La băile de electroliză folosite la galvanizarea zincului se produc scurgeri prin îmbinările filetate ale sistemului de filtrare şi ale ţevăriei instalaţiei. Aceste scurgeri prezintă pericol pentru personalul uzinei, deoarece prin evaporarea soluţiei se depune o cianură pe ţevi.

Pentru a soluţiona această problemă şi a realiza o etanşare perfectă, s-a folosit o pastă de grafit. Pentru fabricarea acestei paste, s-a întrebuinţat grafit pur produs la cuptorul electric şi care apoi a fost mărunţit spre a se obţine particule microscopice. Grafitul este dispersat într-un ulei mineral.

Pasta este aplicată cu ajutorul unei perii cu care se ung părţile filetate ale legăturilor înainte de asamblarea lor.

Această pastă este în stare semi-coloidală, nu este atacată de acizi şi baze, are proprietăţi lubrifiante şi asigură o foarte bună etanşeitate.

(După Chimie et Industrie, nr. 10, 1956).

MICRODOZAREA COLORIMETRICĂ A PIROFOSFATULUI DE TETRAETIL

Pirofosfatul de tetraetil (T.E.P.P.) este folosit în cantităţi din ce în ce mai importante ca insecticid în agricultură. Fiind un produs toxic, s-a pus problema dozării microcantităţilor de pirofosfat de tetraetil din atmosferă. În acest scop s-a folosit instabilitatea T.E.P.P., în special hidroliza sa.

Se cunoaşte că, prin hidroliza T.E.P.P., se obţine un acid monobazic tare (acidul dietilfosforic); reacţia este cantitativă, necesitînd o încălzire timp de 16 ore, la 60°C, în prezenţa unui exces de apă. Această metodă nu este însă suficient de sensibilă pentru dozarea cantităţilor mici din atmosferă.

S-a pus la punct un procedeu simplu şi rapid pentru transformarea fosforului organic în acid fosforic. În acest scop, se saponifică şi se oxidează pirofosfatul de tetraetil, folosind persulfatul de amoniu. Acidul fosforic obţinut este transformat într-un complex fosfomolibdic care, la rîndul său, este redus de clorura stanoasă în „albastru de molibden", care serveşte la dozarea colorimetrică a fosforului; au loc următoarele reacţii;

$$H_3PO_4 + 12\ MoO_4H_2 \rightarrow PO_4(MoO_3)_{12}H_3 + 12\ H_2O$$

$$PO_4(MoO_3)_{12}H_3 + 6\ Cl_2Sn + 12\ ClH \rightarrow$$

$$6\ Mo_2O_5 \cdot 6\ H_2O + 6Cl_4Sn + H_3PO_4.$$

Pentru a se reduce numai complexul fosfomolibdic, se folosesc soluţii avînd o anumită concentraţie şi un *p*H anumit.

Se întrebuinţează următorii reactivi :

— pirofosfat de tetraetil, E/0,01 = 90—100°, $n_D^{25} = 1{,}4160$

— persulfat de amoniu : $S_2O_8(NH_4)_2$, în soluţie apoasă de 10 % ;

— acid sulfuric : 10 *n*, se amestecă cu 37,5 cm³ acid sulfuric (66°Bé) cu 100 cm³ apă distilată ;

— molibdat de amoniu : $MoO_4(NH_4)_2$ soluţie apoasă 7,5 %

— clorură stanoasă : Cl_2Sn, soluţie apoasă 0,2 %.

Se dizolvă la cald, 10 g Cl_2Sn în 25 cm³ acid clorhidric concentrat. În momentul întrebuinţării se diluează 1 cm³ din această soluţie cu 200 cm³ apă distilată.

Metoda de lucru

Se prepară soluţia etalon folosind o soluţie apoasă de T.E.P.P. de concentraţie cunoscută ; soluţiile etalon trebuie să conţină 1—20 μg T.E.P.P./cm³.

Pentru stabilirea curbei de etalonare, se toarnă într-o eprubetă (de 70 cm³) 5 cm³ din soluţia de dozat şi 5 cm³ de persulfat de amoniu 10 % ; se încălzeşte la fierbere (cu reflux) timp de o oră. După răcire se adaugă 1 cm³ acid sulfuric 10 *n*, se agită, apoi se adaugă 1 cm³ molibdat de amoniu 7,5 %, folosind o pipetă şi evitînd ca reactivul să se scurgă pe pereţii eprubetei. După agitare se adaugă 1 cm³ clorură stanoasă 0,2 % ; se agită cu atenţie, iar după patru minute se trece la fotocolorimetru, folosind filtrul roşu (λ : 640 mμ).

După ce s-a efectuat o probă martor, se poate trasa curba de etalonare, care reprezintă curba optică în funcţie de cantitatea de T.E.P.P. întrebuinţat.

Pentru a se executa o determinare a T.E.P.P. din atmosferă, se barbotează o cantitate cunoscută de aer (4 l) în 5 cm³ de apă distilată, apoi se procedează aşa cum am arătat.

Prin folosirea acestei metode colorimetrice se pot doza urmele de T.E.P.P. din atmosferă, 1 μg T.E.P.P. adică aproximativ 0,25 μg fosfor.

Această metodă poate fi generalizată pentru dozarea fosforului şi arsenului conţinuti în produse organice.

(După Chimie et Industrie nr. 10, 1956).

DETERMINAREA RAPIDĂ ÎN ACEEAŞI PROBĂ A DURITĂŢII TEMPORARE, CALCIULUI ŞI MAGNEZIULUI

D. Ceauşescu

Metoda descrisă în nota de faţă se bazează pe folosirea indicatorilor micşti în complexometrie [1] şi pe posibilitatea determinării complexometrice, în aceeaşi probă, pe rînd, întîi a calciului, apoi a magneziului, datorită proprietăţii murexidului (sarea de amoniu a acidului purpuric) de a se distruge uşor prin acidulare [2, 3].

La 100 ml apă de determinat se adaugă 0,5 ml soluţie 0,025 % metiloranj în apă şi se titrează cu acid clorhidric 0,05—0,1 *n* pînă la portocaliu. Valoarea obţinută reprezintă duritatea temporară (conţinutul în bicarbonaţi). Se adaugă un exces de 1 ml acid clorhidric şi se agită pentru eliminarea bioxidului de carbon. Se adaugă 1 ml soluţie de hidroxid de potasiu 2 *n* necarbonatată, apoi murexid (cu ajutorul unei spatule mici) pînă la apariţia culorii roşii şi se titrează cu complexon III 0,025—0,05 *m* pînă la culoarea violet-ametist care nu se mai intensifică prin titrare. Valoarea obţinută reprezintă conţinutul în ioni de calciu.

Se adaugă din nou 1,5 ml acid clorhidric 5 *n* şi se lasă să stea 1,5—2 min. Se adaugă soluţie de hidroxid de potasiu 2 *n* pînă cînd culoarea soluţiei virează în galben (culoarea galbenă clară constituie dovada că murexidul a fost distrus complet). Se adaugă 2 ml soluţie tampon (54 g clorură de amoniu şi 350 ml amoniac 25 % completat cu apă distilată la 1 litru), apoi 35—40 mg eriocrom*) (1 parte eriocrom negru T şi 100 părţi clorură de sodiu mojarate pînă la omogenizare). Se titrează cu complexon III 0,025—0,05 *m* pînă la virarea culorii de la violet, prin cenuşiu, la vedere net ce nu-şi mai modifică nuanţa. Valoarea obţinută reprezintă conţinutul în ioni de magneziu.

Aplicînd metoda descrisă pe probe de apă naturală comparativ cu determinarea complexometrică separată a ionilor de calciu în prezenţă de murexid şi a ionilor de calciu şi magneziu în prezenţă de eriocrom negru T (determinările făcîndu-se după trecerea ionilor de bicarbonat în ioni de clor, iar în cazul ionilor de calciu şi magneziu titrarea conducîndu-se la 40...50°C) diferenţele constatate au fost de 1—2 %. Metoda descrisă, pe lîngă faptul că face posibilă determinarea în aceeaşi probă a durităţii temporare, calciului şi magneziului, prezintă avantajul unei virări mai bune a eriocromului negru T.

Institutul de Igienă R.P.R. — Timişoara, Laboratorul de fizico-chimie.

Bibliografie

1. *Gerlach K.*, Z. angew. Chem. 67,178,21/3, 1955.
2. *Koros E.*, Magyar Kem. Folyoirat 59., 137, 1953, C. 1955—1805.
3. *Cervenka R.* şi *Kabrova M.*, hem. Listy 50, 306, II, 1956. C. 1957, 238.

*) În acest scop se poate folosi un tubuşor de sticlă etalonat cu o cantitate cîntărită de indicator.

CRONICĂ

SIMPOSIUMUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ DE LA PRAGA

Uniunea Internaţională de Chimie pură şi aplicată a ţinut între 9—15 septembrie 1957, la Praga, al treilea simposium de Chimie Macromoleculară.

La lucrările simposiumului au participat savanţii şi cercetătorii care se ocupă cu problemele chimiei macromoleculare, fiind reprezentate aproape toate ţările cu industrie dezvoltată în această direcţie. Astfel a participat Belgia cu o delegaţie formată din 18 cercetători, Cehoslovacia cu 480 de ingineri şi cercetători, China cu 3, Republica Democrată Germană cu 56, Republica Federală Germană cu 130, Franţa cu 64, Marea Britanie cu 86, Finlanda cu 2, India cu 1, Israelul cu 4, Italia cu 8, Japonia cu 2, Jugoslavia cu 6, Ungaria cu 18, Olanda cu 4, Austria cu 12, Polonia cu 24, Romînia cu 3, U.R.S.S. cu 42, Elveţia cu 8, Suedia cu 3, S.U.A. cu 24 şi Irlanda cu 1.

Delegaţia română a fost reprezentată prin ing. *Mihail R.* director ştiinţific al ICECHIM, ing. *Costescu D.* şef de sector în ICECHIM şi *Solomon O.* conferenţiar în Institutul Politehnic Bucureşti.

În total s-au ţinut 178 de referate urmate de discuţii. Din partea R.P.R. a fost prezentat un referat de către ing. Mihail R. La discuţii au participat conf. Solomon O. şi ing. Mihail R.

Simposiumul a fost deschis cu referatul lui *P. Doty* (S.U.A. despre polimeri biologici.

Prima şedinţă de lucru a dat prilej participanţilor să ia) contact cu noile probleme ale teoriei polimerizării în emulsie — referat ţinut de *S. S. Medvedev*. În aceeaşi şedinţă s-au ţinut referate de către : *J. C. Bevington* (Anglia) asupra unor polimerizări cu iniţiatori ce conţin izotopi C^{14} ; *A. D. Jenkins* (Anglia) mecanismul iniţierii şi polimerizarea monomerilor vinilici ; *V. A. Dolgoplosk* şi *E. I. Tiniakova* (U.R.S.S.) — sisteme redox la iniţierea polimerizării radicalice şi mecanismul acţiunii lor. Nu mai puţin interesante au fost referatele care s-au ţinut în şedinţele următoare : *J. Parrod* şi *G. Spach* (Franţa) au referit despre polipeptide derivate din α-aminoacizi cu catene lungi.

A. R. Peacocke (Anglia) a arătat rezultatele obţinute în cercetările asupra degradării şi denaturării cu raze γ a dezoxiribonucleatului de sodiu.

G. P. Mikhailov (U.R.S.S.) a referit despre pierderi în dielectric şi polarizarea polimerilor.

A. J. Kovacs (Franţa) a prezentat date experimentale în legătură cu variaţia izotermă a volumului polimerilor sticloşi.

O. Wichterle (Cehoslovacia) a lămurit probleme legate de polimerizarea caprolactamei.

G. J. G. Smets (Belgia) a prezentat cinetica polimerizării carbonatului de viniliden.

H. Benoit (Franţa) a referit asupra problemelor legate de studiul difuziei luminii în soluţii: polidispersitate şi anizotropie moleculară.

E. Turska, T. Swatskii, S. Szapiro (Polonia) au prezentat date în legătură cu cercetările asupra mecanismului creşterii macromoleculelor de politereftalat de glicol în timpul policondensării.

Tang-Au-Chin, Yao Kuo-Sui, Lin Te-Hou, Li Yu-Wei şi *Shin Wei* (China) au referit asupra mecanismului poliesterificării în cataliza cu ioni de hidrogen.

R. Mihail (R.P.R.) a prezentat lucrările în legătură cu poliamide nesaturate şi polimerizarea lor.

V. V. Korşak (U.R.S.S.) a prezentat un referat asupra cîtorva particularităţi ale polimerilor ce conţin fosfor.

J. W. Breitenbach şi *H. Frittum* (Austria) au comunicat date în legătură cu radicalii liberi în fază solidă.

I. Szanto şi *G. Hardy* (R.P.U.) au prezentat date în legătură cu cinetica şi mecanismul polimerizării compuşilor vinilici în prezenţa unor compuşi alilici.

H. Einsberg (Israel) a prezentat un referat asupra conductivităţii soluţiilor apoase ale acizilor polimeri parţiali neutralizaţi.

H. Mark (S.U.A.) a prezentat un referat în legătură cu progresele în domeniul cercetărilor şi tehnologiei polimerilor.

M. Magat (Franţa) a prezentat lucrări referitoare la iniţierea proceselor de polimerizare cu ajutorul razelor γ.

G. Smets (Belgia) a prezentat un referat în legătură cu grefajul chimic al polimerilor.

A. V. Kargin (U.R.S.S.) a prezentat referatul asupra transformărilor fazice ale compuşilor macromoleculari.

Cu un deosebit interes au fost ascultate referatele cu privire la polimerii izotactici.

Prof. *A. Ziegler* (R.F.G.) a arătat în referatul său starea actuală a teoriei mecanismelor polimerizării cu catalizatori stereospecifici.

F. Danusso şi *I. Pasquon* (Italia) au prezentat date în legătură cu cinetica polimerizării stereospecifice a α-olefinelor.

B. A. Krentsel a prezentat un referat asupra sintezei poliizobutilenei cu catalizatori organo-metalici.

A. A. Korotkov (U.R.S.S.) a comunicat rezultate în legătură cu natura centrelor active în polimerizarea alcalină catalitică.

D. C. Pepper (Irlanda) a prezentat un referat despre polimerizarea cationică.

R. Vesely (Cehoslovacia) a prezentat date în legătură cu polimerizarea cationică a izobutilenei.

În urma discuţiilor purtate pe marginea referatelor s-au trasat linii noi de cercetare în domeniul chimiei şi fizicii compuşilor macromoleculari.

Trebuie menţionat că referatele au putut fi ascultate în cinci limbi: rusă, engleză, franceză, germană şi cehă, cu ajutorul căştilor bazate pe transmitere cu amplificare şi comutare directă pe cască.

Conf. O. Solomon

* *

Între 2 şi 10 noiembrie are loc la Düsseldorf un congres internaţional de aparate de măsură şi automatizare precum şi o expoziţie.

*

Între 3 şi 9 noiembrie are loc la Washington un congres de farmacie şi biochimie.

*

Al doilea congres mondial metalurgic are loc la Chicago între 4 şi 8 noiembrie.

*

Adunarea generală a Societăţii germane de Chimie are loc la Leipzig în zilele de 5 şi 6 noiembrie.

*

Societatea de chimie britanică a organizat în cursul lunii iulie a.c. un simpozion la Glascow cu tema: progrese recente în chimia terpenoizilor. Cu acest prilej au fost prezentate următoarele referate:

— derivaţi ai unei noi azulene naturale:

— produşi de iradiere în ultraviolet ai santoninelor în soluţii apoase;

— studiul structurii acoronei şi a laserpitinei;

— oxidarea sesquiterpenelor din seria endesmonei:

— cîteva cercetări recente asupra triterpenelor pentaciclice;

— chimia terpenelor din Dipterocarpus;

— terpenoizii şi taxonomia coniferelor;

— încercări de sinteză a compuşilor de oxidare a diterpenei;

— diterpene extrase din ciuperci; structura rosono şi rosenono-lactonei:

— progrese recente în interpretarea spectrelor infraroşii a steroizilor;

— structura carvonei extrase din camfor;

— chimia limoninei;

— structura cîtorva alcaloizi din Aconitum napellus;

— delfelina;

*

Între 31 mai şi 8 iunie 1958 va avea loc la Frankfurt pe Main adunarea europeană de tehnologie chimică şi Congresul Achema în cadrul cărora se vor desfăşura:

— Congresul federaţiei europene de tehnologie chimică.

— Congresul federaţiei europene de coroziune. cu participarea a 58 de asociaţii tehnico-ştiinţifice aparţinînd la 17 ţări diferite.

*

ŞEDINŢA DE CONSTITUIRE A COMITETULUI SECŢIEI CHIMIE

La 29 iunie a.c. a avut loc şedinţa de constituire a Comitetului Secţiei Chimie a Consiliului Central ASIT (comitet ales în şedinţa Secţiei din cadrul Congresului II ASIT), cu următoarea ordine de zi:

1. Alegerea preşendintelui, vicepreşedintelui şi a secretarilor ştiinţifici.
2. Organizarea comisiilor de specialitate.
3. Diverse.

În cadrul primului punct al ordinei de zi, comitetul a ales cu unanimitate de voturi, următoarea conducere a Secţiei Chimie:

Preşedinte: Conf. I. Drimuş.
Vicepreşedinţi: ing. dr. I. Moldovan, prof. dr. I. V. Nicolescu.
Secretar ştiinţific: ing. S. Benari.
Secretar ştiinţific adjunct: ing. St. Lupan.

Se trece apoi la organizarea comisiilor de specialitate. În unanimitate, comitetul hotărăşte ca începînd cu semestrul II/1957 să funcţioneze următoarele comisii de specialitate, conduse de către tovarăşii:

Anorganică de bază—ing. *St. Lupan.*
Anorganică de mic tonaj-conf. ing. *N. Mendelsohn.*
Analitică — ing. *E. Beral.*
Petrochimie — dr. *M. Klang*
Sinteză fină — ing. *M. Cîmpeanu.*
Mase plastice — conf. ing. *Raul Mihail.*
Fibre sintetice — ing. *V. Mitrofanovici.*
Metalurgie neferoasă — dr. ing. *Al. Isopescu.*
Celuloză-hîrtie-stuf-poligrafie — ing. *Gh. Oprescu.*
Coroziune — ing. *H. Landau.*
Economică — ing. *A. Apostolide.*
Istoria şi Muzeul Chimiei — prof. dr. *M. Zapan.*
Comitetul hotărăşte menţinerea comisiilor
Îngrăşăminte chimice
Protecţia plantelor

care funcţionează ca comisii comune ale Secţiei Chimie şi ale Secţiei Ştiinţelor Agricole „I. V. Miciurin" şi confirmă ca preşedinte al Comisiei de Ingrăşăminte Chimice pe tov. ing. *S. Benari* şi ca preşedinte al Comisiei de Protecţia Plantelor pe tov. ing. *Fl. Paulian.*

Comitetul hotărăşte ca procesele verbale ale şedinţelor Biroului şi Comitetului Secţiei Chimie să fie publicate în Revista de Chimie şi în Revista Celuloză şi Hîrtie.

PROBLEMELE AUTOMATIZĂRII ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ DIN ŢARA NOASTRĂ

Între 5 şi 8 iunie a.c. a avut loc în Bucureşti cea de a II-a consfătuire asupra automatizărilor industriale, organizată de comisia de Automatizare din cadrul Academiei R.P.R.

Lucrările de specialitate ale acestei consfătuiri — care s-a bucurat de participarea largă a unui mare număr de cadre tehnice din toată ţara precum şi a unui grup de specialişti din ţările prietene, s-au desfăşurat în paralel în trei secţii: În secţia I-a s-au făcut comunicări în legătură cu bazele teoretice ale automatizării, în secţia II-a au fost tratate probleme generale privind automatizarea, măsurarea şi controlul proceselor de producţie, iar secţia III-a a avut ca obiect automatizarea, măsurarea şi controlul tehnologic în diferite industrii.

Un număr dintre comunicările ţinute în secţia III-a au înfăţişat aspecte ale automatizării în diverse sectoare sau domenii de activitate ale industriei chimice din ţara noastră. În cele ce urmează se vor prezenta elementele principale ale acestor comunicări, precum şi concluziile de ansamblu care se desprind din problemele puse în dezbatere.

Prima comunicare în domeniul industriei chimice aparţine unui colectiv alcătuit din ing. I. Cantuniari, N. Popovici, L. Wexler, N. Ştefănescu şi V. Constantinescu şi a avut ca temă „automatizarea în fabricaţia acidului sulfuric".

În fabricaţia acidului sulfuric, calitatea produsului, productivitatea, durata de serviciu a agregatelor depind de volumul şi concentraţia gazelor prelucrate, temperatura sobelor de contact, concentraţia acizilor de uscare şi absorbţie. Reglarea automată a acestor parametri dă rezultate net superioare reglării cu operatori.

În instalaţiile din străinătate, automatizarea unora sau a tuturor compartimentelor procesului tehnologic a fost introdusă în exploatarea curentă.

Sînt reglate automat transportul si prăjirea piritei (în cuptorul cu pat fluidizat, sau cu praf), filtrarea electrică şi purificarea, uscarea şi absorbţia, sobele de contact.

În ţară se lucrează actualmente la automatizarea parţială şi controlul centralizat în trei fabrici de acid sulfuric. Se vor automatiza secţiile de transport a piritei, de uscare şi absorbţie, de contact şi — eventual — de purificare.

Procesele reglate sînt continue şi, în general, problemele dificile apar în regimul dinamic care nu poate fi examinat numai teoretic, ci necesită experimentări pe modele sau chiar în instalaţia efectivă.

Ameliorările aşteptate de la aceste automatizări sînt: reducerea pierderilor de SO_3, mărirea efectului de contact, reducerea suprasolicitărilor termice şi chimice ale agregatelor şi reducerea pierderilor provocate de neatenţia sau erorile personalului de exploatare.

*

În acelaşi domeniu, ing. L. Badea de la IPROCHIM a prezentat comunicarea sa cu privire la „Aspectele automatizării proceselor chimice".

Particularităţile proceselor chimice moderne, precum şi faptul că atît cantitatea, cît şi calitatea produselor în diferite stadii de fabricaţie sînt condiţionate de abaterile în mărime şi timp şi de condiţiile de lucru, au determinat introducerea rapidă şi pe scară largă a automatizării în industria chimică, iar nivelul automatizării este determinat de însuşi procesul tehnologic considerat.

Printre efectele principale ale automatizării se menţionează: mărirea producţiei şi scăderea costurilor de fabricaţie, îmbunătăţirea calităţii şi a uniformităţii produselor, asigurarea securităţii instalaţiilor, a securităţii muncii, crearea unor condiţii optime de lucru, perfecţionarea proceselor tehnologice, reducerea personalului de serviciu etc.

Automatizarea înseamnă reglarea automată şi simultană (menţinerea sau varierea automată a unui parametru al procesului la o valoare sau a unui interval de valori prestabilite) a parametrilor care caracterizează procesul tehnologic.

O privire generală asupra industriei chimice din străinătate, în faza actuală, arată o mare discordanţă între diferitele sectoare din punctul de vedere al nivelului automatizării. La un nivel înalt de automatizare au ajuns tehnologiile bazate pe materii prime gazoase, iar în faze mai puţin avansate sînt cele bazate pe materii prime lichide. Şi mai cu seamă cele bazate pe materii prime solide. Această situaţie este determinată de faptul că procesele bazate pe materiile prime gazoase se pretează cel mai bine automatizării, datorită unor proprietăţi ale acestora, cum este continuitatea şi sensibilitatea faţă de variaţiile cantitative şi calitative ale regimului de lucru

În general, aplicarea automatizării în procesele chimice are loc în trei faze: reglarea automată a principalilor parametri care asigură funcţionarea optimă a agregatelor sau utilajelor, luate seaparat, începînd cu acelea care au un rol important în desfăşurarea proceselor; automatizarea proceselor şi operaţiilor unitare; automatizarea integrală a instalaţiilor şi a mai multor instalaţii interdependente, controlul avînd loc la o staţie centrală de control, iar coordonarea parametrilor principali ai deferitelor procese interdependente făcîndu-se cu ajutorul unor maşini de calculat. Dar, din cauza lipsei unor maşini de calculat adecvate, această fază de automatizare este — deocamdată — inaplicabilă în practică.

În cadrul lucrărilor de proiectare pentru automatizarea industriei chimice este necesară o strînsă colaborare între proiectare şi cercetare şi exploatarea instalaţiilor chimice pentru rezolvarea cu succes a multiplelor probleme care apar în cursul lucrului.

În etapa actuală, colectivul de proiectare se poate găsi în faţa a două situaţii: o primă eventualitate este că procesul tehnologic a fost stabilit fără a se ţine seamă de automatizarea lui şi instalaţia este în funcţiune; în acest caz problema care se pune este aceea a adăugării regulatoarelor automate, în măsura posibilităţilor. A doua situaţie este cînd procesul tehnologic nu a fost încă stabilit şi în acest caz proiectantul are libertatea să aleagă soluţiile optime de automatizare.

Un proiect de automatizare a unei instalaţi chimice trebuie să cuprindă:

1) determinarea tuturor parametrilor procesului şi stabilirea acelora ale căror valori urmează să fie reglate automat înregistrate, indicate sau semnalizate;

2) stabilirea schemelor de reglare automată a procesului;

3) alegerea aparatelor de măsurat şi a regulatoarelor automate cele mai indicate;

4) alegerea montajelor optime în funcţie de tipul aparatelor de măsurat, regulatoarelor automate, natura mediilor, şi construcţia utilajelor şi agregatelor din instalaţie.

Colectivele de cercetare trebuie să se preocupe de realizarea unor instalaţii pilot automatizate, în vederea obţinerii de date necesare proiectărilor ulterioare şi cercetării soluţiilor provizorii. Realizarea unor astfel de instalaţii este posibilă la o serie de uzine chimice din ţară dotate cu cea mai mare parte din aparatajul necesar, cum sînt: Uzina de sodă nr. 2, Staţia chimică experimentală nr. 2, Fabrica chimică nr. 2 şi Uzina petrochimică nr. 2.

Automatizarea industriei de sodă calcinată a constituit obiectul unei comunicări prezentată de ing. I. Grigoriu.

După o sumară prezentare a tehnologiei fabricaţiei sodei calcinate şi a efectelor ce se pot obţine prin automatizarea complexă a acestei tehnologii, se arată că existenţa unei colaborări IPROCHIM — IGECHIM, tehnicienii staţiei de exploatare de la uzina de sodă nr. 2 şi UPSOM, oferă garanţia automatizării tehnologiei de fabricaţie a sodei calcinate în forma realizării unei staţii pilot de automatizare la Uzina de sodă nr. 2.

Pentru această uzină s-au primit din U.R.S.S. proiectele şi aparatajul de reglare, care asigură automatizarea parţială a agregatelor şi chiar a secţiilor. Pînă la intrarea în funcţiune a uzinei, aceste aparate pot fi montate în staţia pilot, pentru a servi la cercetările respective. În staţia pilot se vor studia probleme generale de automatizare a industriei chimice, care se pot apoi generaliza la uzinele existente sau la cele în curs de construire.

Cercetările întreprinse de Institutul Unional pentru industria sodei (Visp) din U.R.S.S. au arătat că tehnologia sodei nu este determinată de un singur parametru, ci de totalitatea parametrilor care trebuie reglaţi automat. În acest scop trebuie aleşi parametri de intrare şi ieşire a schemelor de automatizare complexă a secţiilor tehnologice, care să permită

ulterior punerea în concordanţă a sistemelor de reglare automată a diferitelor secţii. Sistemul de automatizare a fiecărei secţii se elaborează ca o parte dintr-un sistem general de conducere operativă a uzinei de sodă. Dintre fluxurile de material a fost ales unul care prin mărimea sa determină încărcarea secţiei primind numele de parametru conducător; toate celelalte fluxuri de material au fost numite parametri dependenţi, a căror reglare se practică după un parametru auxiliar, care exprimă relaţia între parametrul conducător şi parametrul dependent respectiv.

Elaborarea sistemului de automatizare complexă a secţiei de sodă calcinată începe cu studiul instalaţiei destinată reglării pentru a se stabili relaţia cantitativă dintre parametrul conducător şi cel dependent, caracteristicile instalaţiei, valoarea parametrilor dependenţi şi măsurile pentru eliminarea influenţelor străine.

În conformitate cu studiile şi proiectele primite din U.R.S.S., primul obiectiv al automatizării complexe îl constituie automatizarea secţiei de carbonatare, fiindcă celelalte secţii pregătesc semifabricate, sau prelucrează produsele acestei secţii. Parametrul conducător este debitul de bioxid de carbon utilizat la carbonatarea saramurei amoniacale; ca parametri dependenţi au rămas: debitul de saramură, debitul de suspensie de bicarbonat şi debitul de apă de răcire, fiindcă toţi aceştia suferă modificări în funcţie de parametrul conducător.

Cel de al doilea obiectiv, secţia de distilare, are rolul de a recupera amoniacul din leşia de la filtre şi a-l retrimite în secţia de absorbţie. Cantitatea de leşie de filtre constituie parametrul conducător al sistemului de reglare automată a secţiei de distilare, iar parametrii dependenţi sînt: debitul de abur şi lapte de var, debitul de soluţie de clorură de calciu şi debitul de amoniac evacuat. Regimul de distilare este caracterizat printr-o serie de parametri auxiliari.

La secţia de calcinare a bicarbonatului de sodiu, care are loc în cuptoare rotative orizontale, cu funcţionare continuă şi încălzire exterioară, s-a ales drept parametru conducător debitul de bicarbonat primit de la filtre. Parametrii dependenţi ai acestei secţii sînt: cantitatea de sodă calcinată trimisă la depozit, consumul de combustibil şi aer, debitul de bioxid de carbon obţinut prin calcinare şi cantitatea de apă necesară spălării, cantitatea de lichide diluate trimise la distilaţie şi cantitatea de gaze de ardere evacuate la coş.

În secţia de ardere a calcarului, care se face în cuptoare verticale cu extracţie mecanică, parametrul conducător este debitul de var consumat pentru recuperarea amoniacului în distilare, iar parametrii dependenţi ai acestei instalaţii sînt: cantitatea de piatră de var, cocs şi aer pentru ardere precum şi cantitatea de bioxid de carbon evacuată din cuptor.

Pe baza rezultatelor obţinute şi a datelor culese de staţia pilot pentru rezolvarea diverselor probleme, se va putea trece la elaborarea sistemului de reglare automată a uzinelor de sodă, parcurgîndu-se următoarele etape: întocmirea planului de colaborare, discutarea lucrărilor efectuate, examinarea condiţiilor organizatorice existente, necesitatea şi posibilitatea automatizării, stabilirea ansamblelor ce se vor automatiza, ordinea introducerii automatizării şi alegerea sistemului (hidraulic, pneumatic, electric).

În referatul prezentat de colectivul dr. I. Cantuniari, ing. S. Copelman şi ing. L. Badea, cu titlul: „Proiectarea automatizării măsurării şi controlului tehnologic în industria chimică — Realizări şi perspective" se arată modul cum a fost tratată această problemă în proiectele elaborate de IPROCHIM, cu privire la fabricile de produse chimice.

Experienţa propriu-zisă a institutului în acest domeniu a început de abia în urmă cu doi ani, cînd s-a constituit un colectiv special pentru aparate de măsură şi reglare, al cărui obiectiv special imediat este dotarea instalaţiilor în curs de proiectare cu aparatura cea mai adecvată. Acest colectiv analizează schema de principiu a procesului tehnologic, stabilind punctele de măsură şi de reglare, după care trece la alegerea aparaturii celei mai potrivite, în funcţie de importanţa şi complexitatea instalaţiei, de capacitatea de producţie etc. În multe cazuri, cînd tipurile de aparate aflate în comerţ nu corespundeau necesităţilor, proiectarea sau elaborarea acestora s-a făcut în cadrul institutului.

În legătură cu proiectarea propriu zisă s-au aplicat o serie de măsuri de raţionalizare şi tipizare care au permis o uniformizare în modul de prezentare al lucrărilor. Printre realizările institutului în această direcţie, trebuie menţionată schema-tip, de reglare automată pentru diverse operaţii unitare din industria chimică. Elaborarea acestor scheme s-a bazat atît pe experienţa proprie, cît şi pe cele mai noi date din literatură, ţinîndu-se seama şi de posibilităţile de procurare a aparatelor necesare.

Pînă în prezent s-au elaborat scheme tip pentru următoarele operaţii: instalaţie de distilare discontinuă, instalaţie de distilare continuă în două variante, instalaţie de reacţie catalitică, instalaţie de cracare a gazelor, instalaţie de separare a gazelor în două variante, instalaţie de absorbţie în două variante şi instalaţie de fermentaţie.

Printre proiectele elaborate se menţionează:

— proiect de execuţie a instalaţiei pentru fabricarea acetonei, şi metiletilacetonei;

— proiect de execuţie a instalaţiei de clorură de vinil monomer şi polimer;

— proiect de execuţie a instalaţiei de acetaldehidă din acetilenă;

— studiul automatizării fabricării acidului sulfuric la uzina „Petre Poni" (în colaborare cu IGPET);

— studiul automatizării fabricării sodei amoniacale la Ocna Mureşului.

În cursul lucrărilor efectuate s-au constatat o serie de deficienţe dintre care o parte provin din modul de lucru şi pot fi înlăturate prin măsuri corespunzătoare; altele, însă, depăşesc cadrul institutului şi trebuie rezolvate pe un plan mai înalt.

Sarcinile de viitor, în ceea ce priveşte proiectarea reglării automate în industria chimică se prezintă sub două aspecte:

— aplicarea automatizării în industriile existente, bineînţeles numai în măsura în care calculele vor arăta că este rentabilă, şi

— reglarea automată la un nivel cît mai înalt a instalaţiilor noi care se proiectează în cadrul institutului.

Această sarcină, vastă şi complexă, trebuie abordată în etape, începînd cu reglări parţiale ale diferitelor faze ale unui proces tehnologic. Pe măsură ce vor intra în funcţiune instalaţiile proiectate şi se va dispune de un număr suficient de date cu privire la sistemele de reglare proiectate şi pe măsură ce experienţa IPROCHIM-ului va spori, se va putea trece de la reglarea automată pe faze a proceselor din industria chimică, la conducerea automată şi poate într-un viitor apropiat la conducere centralizată pe fabrică.

Alături de aceste comunicări trebuie relevată nota prezentată în cadrul şedinţei comune de concluzii, de către ing. H. Landau, director în Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei, sub titlul „Automatizarea în industria petrolului şi Chimiei din R.P.R. "

În prima parte a notei se face o trecere în revistă a factorilor care îngreunează automatizarea pe scară largă şi în toate domeniile, în acest sector. Printre acestea trebuie reţinute: caracterul dinamic al proceselor chimice, condiţiile variabile de desfăşurare a reacţiilor chimice (viteza, temperatura, presiunea, concentraţiile), condiţiile exterioare grele în care lucrează în majoritatea cazurilor, aparatura din industria chimică ş.a.

Pe lîngă aceste condiţii de ordin tehnologic, extinderea relativ redusă a automatizării în industria chimică în cursul primului cincinal mai are drept cauză lipsa de experienţă mai ales la proiectare, lipsa aparaturii necesare şi lipsa unor cadre specializate în mînuirea şi întreţinerea acestei aparaturi. Din toate aceste considerente rezultă că în industria chimică, automatizarea nu va putea atinge într-un timp scurt nivelul atins în producţia de energie electrică, însă va găsi o aplicare largă sub forma reglajelor automate parţiale.

Imediat după naţionalizare şi în primii ani ai cincinalului trecut, aplicarea reglajelor automate, chiar cu caracter parţial (reglări de temperatură, debite, presiune etc.) a fost destul de rară, cu excepţia unităţilor noi construite sau reutilate, precum şi a fabricilor de celuloză şi hîrtie unde, prin natura procesului tehnologic, există o mecanizare avansată care permite şi chiar favorizează introducerea unor dispozitive uzuale de automatizare.

În prima fază a acţiunii de extindere a automatizării în industria noastră chimică, au fost luate o serie de măsuri organizatorice. Astfel, în institutele de cercetări şi proiectări

ale ministerului au fost înființate colective speciale pentru studiul și aplicarea automatizării. Pentru întreținerea repararea și montajul aparatelor de măsură și control, precum și a echipamentelor de automatizare existente au fost înființate două întreprinderi specializate, iar în cîteva dintre marile întreprinderi chimice existente au fost profilate și dotate în același scop unele ateliere. Demnă de relevat este activitatea atelierului de automatizare de la IPROCHIM, care a realizat numeroase prototipuri de despozitive de automatizare, ca : pirometru cu dispozitiv electronic pentru reglarea temperaturilor în proces continuu ; concentrometru electronic pentru soluții ; punți electronice de nivel pentru lichide ; umidometru pentru materiale granulare, regulator electronic de temperatură, dispozitiv de alarmă la apropierea de zone periculoase etc. Toate acestea au și fost aplicate la diverse instalații chimice și pot fi utilizate și în alte sectoare industriale.

Pentru cel de al doilea cincinal se prevede o automatizare masivă a industriei noastre chimice, desfășurată pe două căi principale, și anume :

— controlul automat sau semi-automat al proceselor de producție, și

— telecomanda — eventual centralizată — a proceselor.

Printre măsurile cele mai importante de automatizare în perioada actuală, trebuie menționat în primul rînd reglarea automată a debitelor, concentrațiilor, temperaturilor și presiunilor într-o serie de procese, ca :

— fabricarea produselor sodice, a acetonei, a acidului acetic și acetatului de vinil din acetilenă etc. În industria acidului sulfuric va fi automatizată funcționarea filtrelor electrice, concentrația gazelor prin diluție și a acizilor de uscare și absorbție, menținerea concentrației acidului în turnul de absorbție. Se prevede de asemenea reglarea automată a sarcinii electrice a electrozilor precum și a arderii calcarului la fabricarea carbidului. Un interes deosebit este acordat automatizării complexe a proceselor de fabricare a anvelopelor. Printre operațiile care urmează să fie automatizate în prima perioadă, se numără : alimentarea și funcționarea malaxoarelor, gumarea rețelelor de cord, fabricarea benzilor de rulare, funcționarea utilajelor de formare și vulcanizare a anvelopelor etc. O serie de automatizări vor fi introduse și în sectoarele hîrtiei și celulozei, coloranților, medicamentelor.

Experiența dobîndită pînă în prezent arată clar că problema automatizării în industria chimică trebuie rezolvată cu precădere de către inginerii chimiști specializați în automatizare, în strînsă colaborare cu inginerii electromecanici și electroniști specializați în aparatura de măsurare și cu consultarea tehnologilor din întreprinderile respective.

Pe lîngă informațiile prețioase pe care le conține, referatul ing. L a n d a u sintetizează în același timp concluziile în problema automatizării industriei noastre chimice, indicînd calea care trebuie aleasă pentru a se asigura un progres continuu al acestui important sector al economiei noastre naționale.

Ing. S.M.

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

Secția de Științe Chimice

Ședința publică de comunicări științifice

Luni 14 octombrie 1957, orele 18[30]

1. *Acad. P. A. Rehbinder,* Membru al Acad. de Științe U.R.S.S. : „Probleme noi în chimia coloizilor" (în l. franceză)

Miercuri 16 octombrie 1957, orele 17[30]

2. *Acad. P. A. Rehbinder,* Membru al Acad. de Științe U.R.S.S. : „Mecanismul formării structurilor și dispersării corpilor solizi prin cercetarea fizico-chimică (dezvoltarea mecanicii fizico-chimice" (în l. franceză)
3. *M. I. Cabacinic,* Membru corespondent al Acad. de Științe U.R.S.S. „Teoria echilibrului tautomer" (în l. rusă)

Joi 17 octombrie 1957, orele 19[30]

4. *Acad. P. A. Rehbinder,* Membru al Acad. de Științe U.R.S.S. : „Bazele fizico-chimice ale deshidratării și desalifierii țițeiurilor prin dezemulsionare" (în l. franceză)

Vineri 18 octombrie 1957, orele 17[30]

5. *Acad. V. N. Condratiev,* Membru al Acad. de Stiințe U.R.S.S. : „Problemele reacțiilor elementare" (în l. rusă)
6. *M. I. Cabacinic,* Membru corespondent al Acad. de Științe U.R.S.S. : „Tautomeria cit-trans enolică" (în l. rusă).

*

Al II-lea Congres al Societății Internaționale pentru studiul grăsimilor a avut loc la Paris, între 21 și 23 octombrie 1957.

*

Între 2 și 9 octombrie a avut loc la Berlin sub auspiciile Societății germane de chimie, o conferință anuală cu prilejul căreia s-au prezentate numeroase comunicări.

*

În prima decadă a lunii octombrie a avut loc la Zürich al doilea simpozion european al tehnologiei chimice precum și primul simpozion european pentru coroziune. Aceste sesiuni de comunicări sînt organizate de Societatea elvețiană pentru industria chimică, în colaborare cu Asociația Chimiștilor elvețieni.

*

Între 3 și 6 octombrie a avut loc la Würzburg un simpozion organizat de Asociația germană pentru plante medicinale, cu tema „plante sedative".

*

Între 7 și 9 octombrie a avut loc la St. Louis — S.U.A. — o conferință a Asociației americane a industriei de gaze.

*

La Berlin a avut loc între 10 și 12 octombrie o sesiune de comunicări a Societății germane a uleiurilor minerale și a chimiei cărbunilor.

*

Între 6 și 9 octombrie a avut loc la Stuttgart un congres de tehnologie chimică.

*

La Paris va avea loc între 6 și 16 decembrie primul salon de automatizare.

*

La Düsseldorf va avea loc între 2 și 10 noembrie un congres internațional de metrologie și automatizare precum și o expoziție.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

UTILIZAREA DEȘEURILOR DE CARBID PENTRU OBȚINEREA CIANAMIDEI DE CALCIU

La azotarea prafului de CaC_2 (fracțiunea 0—2 mm) într-un cuptor de funcționare discontinuă cu aprinderea printr-o bară de cărbune, procesul se oprește datorită insuficienții căldurii, în faza inițială a procesului la azotarea părții centrale a blocului.

S-a propus a se încăra partea centrală a retortei cu carbid de litraj mare (260—270 l/kg), iar cealaltă parte a cuptorului cu CaC_2 de granulație mai redusă, a cărei azotare este asigurată pe seama excesului de căldură, obținută la inițierea procesului.

011—1—145

PROCEDEU DE OBȚINERE A CLORULUI DIN AMESTECURI DE GAZE

Dintr-un amestec de gaze, obținut de exemplu, prin oxidarea catalitică a HCl gazos cu oxigen și conținînd Cl_2, vapori de apă, HCl, O_2 și altele, se condensează mai întîi la 110°C apa. În acest caz se absoarbe o mică cantitate de HCl gazos și se obține o soluție de HCl de 20%. Apoi amestecul gazos se usucă cu H_2SO_4, după care Cl_2 este absorbit în scrubere cu clorura de sulf, care este un solvent selectiv pentru Cl_2. Din soluția obținută se distilă Cl_2. Gazele HCl și O_2 reziduale sînt reîntroduse în faza de oxidare catalitică a HCl.

011—1—146

CERCETAREA PROCESULUI DE PRĂJIRE A PIRITEI DE FLOTAȚIE

Se prezintă o analiză critică a proceselor de prăjirea piritei în cuptoarele moderne, din punct de vedere termotehnic și tehnologic. Trebuie considerată mai rațională prăjirea piritelor la temperatură înaltă într-un cuptor ciclonar cu evacuarea cenușii de pirită în stare lichidă.

Experiențele asupra determinării vitezei de arderea S din pirita flotată la temperaturi de 1 100...1 400°C, în funcție de grosimea stratului de topitură, de viteza aerului deasupra stratului de topitură și de concentrația de O_2 în aerul insuflat, au arătat că disociația FeS_2 se termină practic în timp de 1 minut,; la 1 400°C se pot distila > 50%S pe seama disociației, la 1 1000...1 100° ⩽ 45%; viteza de prăjire a FeS_2 este considerabil mai mică decît viteza de disociație a FeS_2. Global procesul de prăjire a piritei flotate este determinat de stadiul mai lent al arderii FeS, viteza globală de prăjire a piritei flotate este mai mare decît viteza de disociere a FeS_2 și viteza de prăjire a FeS, deoarece ambele stadii decurg concomitent. Viteza de ardere a S din topitură aproape că nu depinde de temperatură (coeficientul de temperatură ≈ 1,01) și este determinată prin difuzia gazelor în topitură. Pentru intensificarea procesului trebuie ca insuflarea aerului să fie mai puternică peste un strat cît se poate de subțire de topitură. La menținerea topiturii un oarecare timp într-o cameră cu temperatură înaltă, S se îndepărtează numai pe seama oxidării și numai într-o măsură extrem de redusă pe seama disocierii FeS.

S-au efectuat experiențe preliminare de prăjirea piritei flotate într-un cuptor ciclonar orizontal cu o cameră cu dimensiunile : ∅ = 260 mm și lungimea = 460 mm (din crommagnezită termorezistentă). Amestecul de aer primar, preîncălzit la 450...500°C cu pirită flotată (40% S), precum și aer secundar preîncălzit, se introduceau tangențial. Cuptorul a lucrat în condiții optime la introducere a 18—20 kg/h pirită flotată, adică la o tensiune termică de = 800...900.10³ kcal/m³h. Topitura de cenușă de pirită cu un conținut de 1,5—2% S, s-a scurs la o temperatură în cuptor de 1 400... 1450°C. La scăderea temperaturii pînă la 1 300°C scurgerea cenușii de pirită nu a mai avut loc.

011—1—147

OBȚINEREA DE CARBURI METALICE PURE

Cristale de SiC, conținînd pe lîngă cărbune legat, cărbune în formă de grafit, se macină pînă la 10—65 ochiuri. Pentru îndepărtarea întregii cantități de grafit conținute, materialul este măcinat pînă la 150—325 ochiuri, după care materialul este flotat împreună cu un adaus spumant. La amestecarea masei, spuma în care a trecut grafitul este îndepărtată.

Este propusă o variantă a procesului în care flotația are loc în două stadii — după măcinarea prealabilă și după măcinarea finală .

011—1—148

RENTABILITATEA ECONOMICA A PRELUCRĂRII MINEREURILOR DE URANIU

Se prezintă clasificarea mineralelor conținînd uraniu și conținutul necesar de diferiți componenți în minereurile de Colorado pentru ca exploatarea lor să prezinte rentabilitate economică.

Conținutul în U_3O_8 trebuie să fie de ⩾ 0,10%; $CaCO_3$ < 18% (pentru fabricile care lucrează după procedeul de prelucrare cu acizi, de regulă ⩽ 6%); raportul $V_2O_5 : U_3O_8$ < 1 arată că roca uraniferă este termorefractară. Fabricile care prelucrează V_2O_5, nu utilizează de obicei minereuri cu un conținut de V_2O_5 < 0,75%, iar fabricile care nu prelucrează V_2O_5, nu primesc de obicei minereuri cu un conținut de V_2O_5 > > 1%.

Pentru analiză se iau 4—12 kg de minereu și se determină în afară de substanțele citate mai sus, adausurile, care fac necesară o calcinare prealabilă a minereurilor (substanțe organice și sulfuri) precum și sulfați.

Se fac încercări de extracție acidă și cu carbonat cu utilizarea oxidanților și în lipsa acestora, pentru a determina consumul de reactanți și caracteristicile rocei date.

011—1—149

REACȚIA IN FAZĂ SOLIDĂ IN SISTEMUL $Na_2CO_3—SiO_2$

I. S-a studiat influența variației raportului Na_2O și SiO_2 și a temperaturii asupra vitezei de reacție a sistemului $Na_2CO_3—SiO_2$ cu ajutorul bilanțului termic. Viteza de reacție s-a exprimat prin formula :

$-lg\,(1-Fx) = kt$, unde t — timpul, k și F — constante și x — conținutul procentual al Na_2CO_3 ce a reacționat.

II. S-a studiat influența mărimii particulelor de nisip de cuarț și a formei lor asupra vitezei de reacție a $Na_2CO_3—SiO_2$ în fază solidă. Viteza aparentă de reacție a crescut pe măsura micșorării dimensiunei particulelor.

III. Amestecul de Na_2CO_3 și cuarț în proporție de 2 : 1 s-a încălzit pînă la 698...833°C. Viteza aparentă de reacție (x) s-a calculat în funcție de reziduul de SiO_2 nereacționat. S-a obținut un silicat de sodiu în care modulul Na : Si este de 2 : 1. La o temperatură de peste 803°C s-a constatat o

relaţie liniară între timp şi $[-lg(1-x)]$, dar sub 796°C datele se exprimau printr-o curbă.

IV. S-a găsit că reacţia în fază solidă în sistemul $Na_2CO_3 - SiO_2$ se supune ecuaţiei: $1/3\ (1-Fx_s)-1/2\ (1-Fx_s)\ 2/3 + 1/6 = kD\ (R_0-C_R)\ t/R_0^2$, unde: R_0 este raza particulei sferice de SiO_2, D — coeficient de difuzie; t — timp; c_0 — concentraţia Na_2O la suprafaţa particulelelor de SiO_2, c_s — concentraţia iniţială de Na_2O, c_s — concentraţia de Na_2O la distanţa R de particula de SiO_2, x_s — viteza aparentă de reacţie, $F = c_s/c_0$, k — constantă.

V. S-a determinat pierderea în greutatea amestecului Na_2CO_3 şi SiO_2 în proporţiile Na : Si = 8,4 sau 2 la temperaturi pînă la 921°C. Analizele au arătat că produsul conţine meta-piro şi ortosilicaţi corespunzînd raporturilor 2, 4 şi 8.

011—1—150

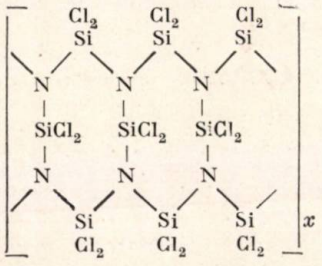
COMPUŞI CICLICI ŞI LINIARI AI SILICIULUI CU AZOT Prin acţiunea descărcărilor electrice opace asupra unui amestec din azot şi tetraclorură de siliciu se formează o serie întreagă de substanţe cristaline, vîscoase-oleioase şi răşinoase. Compusul de bază a acestor substanţe este tris-triclorsilil-amina, $(SiCl_3)_3N$, solubilă în benzen şi sensibilă la hidroliză. Tris-triclorsilil-amina poate fi esterificată cu alcooli. La încălzire se transformă în compuşi cu greutăţi moleculare mai mari, avînd structuri liniare sau ciclice. La compuşii ciclici reacţia poate fi indicată în modul următor:

$$n(SiCl_3)_3N \xrightarrow{-n SiCl_4} (Si_2NCl_5)n$$

iar la compuşii liniari:

$$n(SiCl_3)_3N \xrightarrow{-(n-1)SiCl_4} Si_{2+1}N_nCl_{5\,n+4}$$

Compuşii ciclici au următoarea structură:



011—1—151

SINTEZA *N*-TRIALCHIL-BORAZANELOR Prin hidrogenarea legăturii bor-carbon în compuşi de trialchil-bor se obţin compuşi avînd formula generală:

$$B_2H_6 - x\ Rx,\ \text{unde}\ x = 0-4$$

Dacă această reacţie este executată în prezenţa unei amine terţiare se formează borazane trisubstituite. Astfel de exemplu din bor-trietil şi trietilamină se formează la 200...220°C în prezenţa hidrogenului, *N*-trietil-borazan şi etan:

$$B(C_2H_5)_3 + N(C_2H_5)_3 + 3H_2 \rightarrow H_3B \cdot N(C_2H_5)_3 + 3C_2H_6$$

Hidrogenarea poate fi executată fără catalizatori. Trialchil-borazanele obţinute sînt compuşi stabili, care sînt puţin sensibili la aer şi umiditate.

Borazanele *N* — trisubstituite pot fi folosite pentru diverse reacţii de sinteză.

011—1—152

OBŢINEREA DIBORANULUI *N*-trialchil-borazanele reacţionează cu fluorură de bor prin formarea diboranului pur, B_2H_6:

$$H_3B \cdot NR_3 + BF_3 \rightarrow 1/2\ B_2H_6 + F_3B \cdot NR_3$$

Avînd în vedere că compusul fluorură de bor-trialchilaminic poate fi transformat cu ajutorul compuşilor trialchilici ai aluminiului din nou într-un amestec din trialchilbor şi trialchilamină şi avînd în vedere că compuşii trialchilici ai aluminiului pot fi obţinuţi din aluminiu şi olefine (de exemplu etilenă) diboranul poate fi obţinut după următoarea ecuaţie:

$$Al + 4\ 1/2\ H_2 + 3C_2H_4 + BF_3 \rightarrow AlF_3 + 3C_2H_6 + 1/2B_2H_6$$

În cazul unei fabricaţii pe scară industrială, fluorul poate fi recirculat, prin transformarea fluorurei de aluminiu în sulfat de aluminiu, care rămîne ca atare un produs final.

Sînt desigur şi alte combinaţii similare posibile, la care se formează alte produse secundare, care pot fi de asemenea recirculate. Diboranul este un produs foarte important, care serveşte drept combustibil la avioane de reacţie şi rachete.

011—1—153

O NOUĂ METODĂ DE PREPARARE A BORHIDRURILOR METALICE Prin reacţia *N*-trialchil-borazanelor cu suspensia unei hidruri metalice fin divizate într-un solvent inert (eter sau o hidrocarbură), la peste 100°C se formează cantitativ borhidrura metalului respectiv:

$$H_3B \cdot NR_3 + MH \rightarrow MBH_4 + NR_3 \text{ şi}$$

$$2H_3B \cdot NR_3 + MH_2 \rightarrow M(BH_4)_2 + 2NR_3$$

În loc de hidruri se pot folosi de asemenea alcoolaţi de tip MOR, respectiv $M(OR)_2$, sau compuşii metalici cu radicali de hidrocarburi:

$$4H_3B \cdot NR_3 + 3MX \rightarrow 3MBH_4 + NR_3 + BX_3 \text{ şi}$$

$$8H_3B \cdot NR_3 + 3MX_2 \rightarrow 3M(BH_4)_2 + 8NR_3 + 2BX_3$$

După metoda de mai sus s-au putut obţine pînă în prezent borhidrurile litiului, sodiului, potasiului, magneziului şi a calciului. Noua metodă are avantajul că borhidrurile metalice obţinute rezultă în stare pură şi uşor separabilă.

011—1—154

CLORURAREA MINEREURILOR DE TITAN O cantitate de 3,9 t minereu de titan brichetat, conţinînd 55,6% TiO_2, 25,3% C, 7,2% FeO, 4,4% SiO_2, 3,5% MgO şi 3,2% Al_2O_3 a fost clorurată într-un furnal vertical la 700°C, trecînd prin amestec 5,2 t clor în 24 ore. Tetraclorura de titan a fost obţinută prin condensare. Reziduul din furnal a fost tratat cu aer timp de 2 ore, cu un debit de 800 l pe minut, pentru a regenera o parte din clor. S-au obţinut 3,8 t $TiCl_4$ şi 1,2 t cenuşă. Fără tratament de aer s-a obţinut numai 3,4 t $TiCl_4$ şi 1,7 t cenuşă.

011—1—155

NOI IZOTOPI AI EINSTEINIULUI S-a obţinut prin bombardarea berkeliului cu particule α, respectiv cu deuteroni, 5 noi izotopi ai einsteiniului, care au greutăţi atomice de 248, 249, 250, 251 şi 252.

011—1—156

IZOTOPUL BORULUI CU GREUTATE ATOMICĂ 10 Recent a fost pus în comerţ ^{10}B, care se produce actualmente într-o instalaţie pilot, în cantităţi de kilograme. Acest izotop are aspectul pulberii de grafit şi va fi folosit mai ales pentru instrumente de măsurat radioactivitatea.

011—1—158

UN NOU TIP DE REACTOR ATOMIC S-a propus un nou tip de reactor atomic omogen, cu combustibil solid. Miezul reactorului va consta dintr-un amestec de uraniu, parţial îmbogăţit, în izotopul activ, de exemplu beriliu.

011—1—157

Chimie Organică

FABRICAREA CLORURII DE VINIL S-a brevetat fabricarea clorurii de vinil prin trecerea unor cantităţi echimoleculare de 1,2 dicloretan şi acetilenă peste un catalizator la 250...290°C. Catalizatorul constă în cărbune activ impregnat cu 20 — 40 % (din greutatea cărbunelui) şi 0,30—0,70 % $HgCl_2$.

011—2—098

ALEGEREA UNEI SCHEME DE FABRICARE A FORMALDEHIDEI Se descrie o schemă tehnologică de obţinere a formaldehidei, la care datorită unui adaos constant de amestec metanol-aer (nu peste 0,21 l/g) şi datorită activităţii înalte a catalizatorului de 50 % (Ag pe piatră ponce), înălţimea stratului de catalizator scade pînă la 100—110 mm şi temperatura de contact poate fi micşorată pînă la 420...450°C. Amestecul de metanol — aer se pregăteşte din gaze purificate în prealabil. Catalizatorul lucrează 4 000—5 000 ore fără regenerare. Pierderile chimice de metanol formează 5—6 %. Randamentele în formaldehidă sînt de 87,5 % faţă de teoretic. Aceasta corespunde unui randament de 1,88 t/t metanol. Dacă se utilizează un amestec de răcire în locul apei de răcire, se pot reduce pierderile de metanol pînă la 2—3 % şi randamentul de formaldehidă se poate mări pînă la 1,92 t/t.

011—2—099

FABRICAREA UNUI CATALIZATOR PENTRU DISOCIEREA METANULUI Se propune un procedeu pentru scindarea metanului cu ajutorul O_2 (aer) sau vapori de apă, utilizînd drept substanţă activă un metal din grupa Fe şi drept suport magnezită arsă. Catalizatorul constă din granule de magnezită (2—4 mm) calcinate pînă la un conţinut reziduar de CO_2 de minimum 1 % şi maximum 15 %, peste care se depune metalul activ după procedeele clasice.

De exemplu se calcinează magnezită brută timp de 30 minute la 760°C pînă la un conţinut rezidual de CO_2 de 8 %. La 80,3 g din magnezită calcinată se adaugă o soluţie de 11,92 g $NiNO_3$, se evaporă la sec şi se încălzeşte pînă la descompunerea nitratului, apoi se reduce cu H_2 la 580...600°C.

011—2—100

PROCEDEU DE DESULFURARE A ACIZILOR NAFTENICI Acizii naftenici conţinînd compuşi sulfuroşi se încălzesc cu H_2O_2 la temperatura de transformare a compuşilor sulfuroşi în oxizi de sulf volatili. Încălzirea se duce pînă la terminarea procesului. Prin evaporare se îndepărtează oxizii de S din acizii naftenici.

011—2—101

PROCEDEU DE OBŢINERE A FURFUROLULUI DIN LEMN Bucăţi mari de lemn se amestecă cu rumeguş de lemn care trece prin sită cu dimensiunea de 6 ochiuri, în proporţie de 10 : 1 pînă la 10 : 10; se încălzesc pînă la temperatura reacţiei exotermice, la care rumeguşul de lemn se descompune (fără descompunerea vizibilă a bucăţilor mari) cu formare de acizi organici. Aceştia din urmă sînt catalizatori pentru transformarea pentozanilor, conţinuţi în bucăţile mari de lemn în furfurol, care pe măsura formării este îndepărtat din sferă, iar lemnul rămas este transformat în mangal la o temperatură mai înaltă decît cea de exotermicitate a reacţiei.

011—1—102

OBŢINEREA SUBSTANŢELOR NEIONOGENE CU PROPRIETĂŢI DE SPĂLARE DIN PARAFINĂ OXIDATĂ ŞI OXIZI ALE OLEFINELOR Parafina oxidată ca uzual (incomplet) se reacţionează cu 10—15 echiv. de oxid de etilenă a 190...218°C. După terminarea reacţiei masa este prelucrată cu o cantitate suficientă de hidrocarburi parafinice fierbînd între 38° şi 205°C pentru dizolvarea parafinei neoxidate. Se separă parafina neoxidată dizolvată în hidrocarburi. Produsul oxidat solubil în apă este dizolvat într-un solvent aromatic, este separat de impurităţile insolubile şi este distilat solventul aromatic din produsul purificat. Parafina oxidată, după eliberarea de solvent este introdusă din nou în procesul de oxidare.

011—2—103

UTILIZAREA PRODUSELOR DE CRACARE A PETROLULUI CA PRODUSE DE SPĂLARE Prin alchilarea benzenului cu fracţiunea pentan-amilenă ce se formează la cracarea produselor petroliere, apoi prin sulfonarea produsului de condensare cu H_2SO_4 sau cu SO_3 gazos, se obţin acizi alchilaril sulfonici, ale căror săruri de sodiu (I) posedă proprietăţi tensioactive. După cum arată compararea proprietăţilor soluţiilor apoase ale produselor (I) ale unui săpun de rufe de 60 % cu un conţinut de 20 % (I) în reţetă (II) şi cu acele ale unui săpun de rufe de 60 % fără adaosuri (III). (I) posedă o bună putere spumantă şi o stabilitate înaltă faţă de apa dură şi apa de mare. (II) nu prezintă faţă de (III) o scădere a proprietăţilor tensioactive, posedă în schimb o stabilitate mărită faţă de apa dură şi de apa de mare. Posibilităţile fabricării unor produse tensioactive similare din polimerizate de cracare din motorină uşoară şi grea sînt menţionate.

011—2—104

OBTINEREA NAFTALINEI TEHNIC PURE PRIN RECTIFICARE S-a arătat că metodele de rafinare vechi ale naftalinei care lucrează cu cristalizare şi centrifugare, sînt mai complicate şi mai dificile, decît rafinarea prin rectificare. La metoda de rectificare se obţin dintr-o naftalină brută cu un conţinut de 63—72 % naftalină, 79—93 % naftalină brută de o puritate de 97,4—98,4 %, cu un punct de topire de 78,9... 79°C. Pentru rectificarea naftalinei se întrebuinţează o coloană cu 38 talere, avînd un diametru de 1 m, distanţa între talere fiind de 200 mm.

011—2—105

CLORURĂ DE CIANURIL Clorura de cianuril se obţine prin reacţia acidului cianhidric cu clor, în fază gazoasă, în prezenţa cărbunelui activat, avînd o granulaţie de 75—600 μ. Catalizatorul este menţinut la temperatură de 425...435°C şi amestecul echimolecular de acid cianhidric şi clor trece cu o viteză suficientă pentru a fluidiza catalizatorul. Clorura de cianuril se obţine cu un randament de circa 85 % şi este colectată într-o cameră de sublimare răcită cu aer.

011—2—106

ANTIOXIDANŢI Un adaos de purpurogalină sau a derivaţilor ei la uleiuri comestibile sau la grăsimi şi uleiuri tehnice, la lubrifianţi, la combustibili de hidrocarburi, în cantităţi de 0,0001—1 % inhibează, respectiv întîrzie deteriorarea acestora, cauzată de oxidare sau de prezenţa contaminaţiilor metalici. Se recomandă folosirea purpurogalinei, 1,5-dietilpurpurogalinei, tetrahidro purpurogalinei, esterului propilic al acidului purpurogalin-carboxilic şi a purpurogalinei etilate (obţinte prin reacţia pirogalolului cu 4-etil-pirogalol şi iodat de potasiu). Benzina de cracare a fost stabilizată cu ajutorul unui adaos de 0,5 % ester metilic al acidului purpurogalin-carboxilic.

Tropolona şi derivaţii ei, în cantităţi de 0,00001—0,5 % inhibează de asemenea efectul catalitic al metalelor. Ca derivaţi tropolonici pot fi întrebuinţaţi 6-metil-tropolonă, 6-terţiar-butil-tropolonă, 3,6-diizopropil-tropolonă, 3,6-dihexil-tropolonă, etc cu adaosuri de butil-hidroxi-anisol sau *N,N'*-di-sec-butil-*p*-fenilendiamină.

011—2—107

DIAMINE ALIFATICE Diamine alifatice se obţin cu randamente bune prin reacţia glicolilor sau hidroxilaminelor respective cu amoniac anhidru, la 100...400°C şi la presiuni de peste 400 at în prezenţa unui catalizator de ruteniu pe un suport de cărbune. De exemplu, un amestec din hexilenglicol, amoniac şi 5 % catalizator de ruteniu-cărbune se încălzeşte timp de 2 ore la 225...231°C, la presiunea de 875—940 at, se filtrează şi se distilă. Se obţine hexametilendiamină.

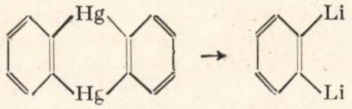
011—2—108

ESTERI VINILICI Esteri vinilici se obţin cu randamente bune, fără formarea acetilenelor polimerizate, prin încălzirea acetilenei cu acizi organici din seria C_2—C_4, la 130...350°C în fază gazoasă, folosind drept catalizator acetat de zinc sau de cadmiu, pe un suport de cărbune activat, care conţine 0,001—0,05% cupru, triiodură de bismut sau oxiiodură de bismut.

011—2—109

HIDROXIFLAVONE CA ANTIOXIDANŢI Proprietăţile antioxidante a unui număr de aproximativ 30 hidroxiflavone şi derivaţi hidroxiflavonici au fost cercetate folosind drept compus de încercare linoleat de metil pur, în emulsii apoase şi în soluţii benzenice diluate. Drept catalizator de oxidare s-a adăugat stearat de cobalt şi complexul feros al ftalocianinei. Antioxidantul cel mai eficace a fost 7-*n*-butoxi-3,2′,5′-trihidroxiflavonul. Cercetările au arătat că prin prezenţa unei grupe hidroxilice în poziţia 3, flavonele au un efect antioxidant puternic şi că acest efect este mărit şi mai mult dacă molecula conţine structuri chinolice în partea 2-fenilică şi benzenoidă. Compuşii, care conţin grupe *p*-chinolice sînt mult mai active, decît cei cu structuri *o*-chinolice. Grupe hidroxilice în poziţie meta nu contribuie la activitate antioxidantă, ci din contră, ei au chiar un efect oxidant. Aceşti antioxidanţi se comportă ca acceptori eficaci de radicali liberi. 011—2—110

***o*-DILITIU-BENZEN** *o*-Fenilen-mercur reacţionează cu litiu metalic în eter prin formarea unei soluţii de culoare roşie-intensă de *o*-dilitiu-benzen :



cu un randament de 80%.

o-Dilitiu-benzen formează cu bromură de magneziu, bismagneziu-bromură de *o*-fenilen.

Dilitiu-benzen formează cu bioxid de carbon acid ftalic iar cu benzofenonă ω, ω, ω′, ω′ -tetrafenil-*o*-xililen-glicol, ceea ce dovedeşte că compusul de litiu obţinut este de fapt un *o*-dilitiu-benzen. Cu clorură mercurică se formează din nou *o*-fenilen-mercur. Prin reacţie cu clorură cobaltoasă se formează cu un randament de 20—30% trifenilen, ceea ce se poate explica numai prin formarea intermediară a dehidrobenzenului. 011—2—111

COMPUŞI HOMOLOGI AI ANILINEI Au fost sintetizaţi compuşii homologi ai anilinei, care conţin în locul atomului de azot, atom de fosfor, arsen sau stibiu. Aceşti compuşi se obţin prin reducerea de exemplu a diclorfenilfosfinei (arsinei sau stibinei) cu boranat de litiu, conform reacţiei :

$$C_6H_5 \cdot PCl_2 + 2LiBH_4 \rightarrow C_6H_5PH_2 + 2BH_3 + 2LiCl$$

Pe cînd fenilfosfina (fosfo-anilina) nu a fost obţinută ca atare, ci numai sub formă de compuşi complecşi cu un conţinut de bor, grupul homolog fenilarsina, $C_6H_5AsH_2$ „arsilină" a fost izolat în stare pură, sub forma unui ulei incolor cu p.t. = —48°C iar fenilstibina $C_6H_5SbH_2$ de asemenea ca un ulei incolor cu p.t. = — 38...— 40°C. Atît fenilarsina, cît şi fenilstibina se oxidează foarte uşor ; chiar prin introducerea oxigenului într-o soluţie eterică se formează oxid de fenil-arsin C_6H_5AsO, respectiv acid fenilstibinic, $C_6H_5Sb(OH)_2$. Nu s-a putut izola un compus homolog al bismutului cu analină. din cauza lipsei de stabilitate a acestui compus.

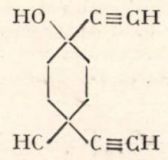
A reuşit de asemenea prepararea compuşilor homologi ai difenil-aminei cu arsen şi cu stibiu. Difenilarsina $(C_6H_5)_2AsH$ se obţine prin reducerea clorurii de difenilarsin cu boranat de litiu, sub formă de ulei incolor p.t. = — 17°C. Difenilstibina $(C_6H_5)_2SbH$, se obţine în mod similar din difenilclorstibină. P.t. — 3...—2°C. La oxidarea difenilarsinei, respectiv a difenilstibinei se obţine acid difenilarsinic $(C_6H_5)_2$, AsOOH respectiv difenilstibinic, $(C_6H_5)_2$ SbOOH.

011—2—112

DEMETILAREA CATALITICĂ A α-PICOLINEI S-a elaborat o metodă catalitică de demetilare a α-picolinei în vederea obţinerii piridinei. Demetilarea este realizată prin acţiunea vaporilor de apă, în prezenţa unui catalizator de nichel-oxid de aluminiu, cu un conţinut de 50% nichel la temperatura de 415°C. Se formează piridină cu un randament de 83,3% socotit după picolină, întrodusă în reacţie. Se mai formează ca produse secundare, amoniac, bioxid de carbon, hidrogen şi cantităţi mici de oxid de carbon şi metan. Se întrebuinţează 2 molecule de apă pe o moleculă de α-picolină. O cantitate mai mare de apă încetineşte reacţia.

011—2—113

REACŢIA ACETILENEI CU CHINONE Acetilena reacţionează cu *p*-benzochinonă, în prezenţa sodiului în amoniac lichid prin formare de 1,4-dietinil-1,4-dioxiciclohexadien-2,5 :



Prin hidrogenare se formează 1,4-dietil-ciclohexandiol-1,4, iar prin acţiunea acidului clorhidric apos, *p*-etinil-clor-acetofenonă.

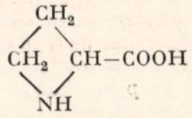
În mod similar se obţin din 1,4-naftochinonă 1,4-dietinil-1,4-dioxi-1,4-dihidro-naftalină, din antrachinonă 9,10-dietinil-9,10-dioxi-9,10-dihidroantracen şi din fenantrenchinonă 9,10-dietenil-9,10-dioxi-9,10-dihidro-fenantren.

011—1—114

REDUCEREA COMPUŞILOR NITRO CU SILICIU Compuşii nitro aromatici pot fi reduşi uşor în mediu alcalin cu ajutorul siliciului. S-a întrebuinţat un siliciu pur, cu un conţinut de 98—99% Si, 0,4—0,6% Fe, 0,2—0,3%Al şi 0,2—0,3%Ca. Ca mediu alcalin s-a folosit soluţie de hidroxid de sodiu 2—6 *n*. În aceste condiţii siliciul are proprietăţi reducătoare similare zincului, faţă de compuşi aromatici nitro. Se formează compuşi azoxi, azo şi hidrazo pe lîngă cantităţi mici de amine.

011—2—115

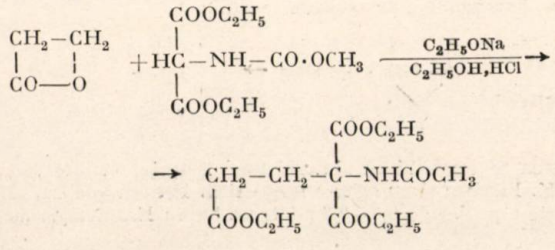
ACID ACETIDIN - 2 - CARBONIC S-a izolat din planta Convallaria majalis un nou iminoacid ciclic, acidul acetidin 2-carbonic, avînd următoarea formulă :



Constituţia chimică a acestui acid a fost dovedită prin sinteză.

011—2—116

O NOUĂ SINTEZĂ A ACIDULUI DL-GLUTAMIC A fost elaborată o nouă sinteză a acidului glutamic, care poate să aibă o aplicare industrială. Drept materie primă serveşte lactona acidului oxipropionic, care se condenseză cu sarea sodică a acidului dietil-acetamino-malonic în alcool absolut, la temperatură de 0°C, rezultînd acid *N*-acetil-2-carbetoxi-glutamic :



Acest compus din urmă se transformă prin hidroliză acidă în clorhidratul acidului glutamic, care prin tratare cu piridină dă acid glutamic:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-NH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ COOH \qquad COOH \end{array}$$

011—2—117

AMINE PRIMARE Amine primare se obţin cu randamente bune prin tratarea vaporilor alcoolilor alifatici cu un exces de amoniac la 300... ...470°C, în prezenţa unui catalizator din fier şi oxid de fier. Rezultă un nitril, care se transformă apoi prin hidrogenare catalitică în amină. De exemplu: un amestec de hexanol şi amoniac trece la 400°C printr-un tub umplut cu un catalizator, care constă din 100 p fier, 25 p cupru, 2,5 p oxid de potasiu şi 10,5 p acid silicic, H_2SiO_3. Amestecul de reacţie lichid se hidrogenează apoi la 100°C, la o presiune de 100 kg/cm² într-un tub, care conţine drept catalizator un amestec din 100 p nichel, 10 p oxid de magneziu şi 50 p Kieselgur. Rezultă un amestec, constînd din 80% amine primare, 13% amine secundare şi terţiare, 4% hidrocarburi şi 3% alcooli.

011—2—118

Chimie Analitică

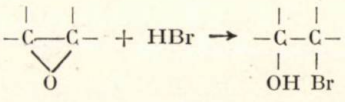
DETERMINAREA RAPIDĂ A SILICIULUI, ALUMINIULUI, FIERULUI, CALCIULUI ŞI MAGNEZIULUI ÎN CARBONAT DE CALCIU, CLINCHER ŞI CIMENT Pentru executarea acestei analize clincherul sau cimentul se dizolvă în acid clorhidric concetrat; carbonatul de calciu trebuie să fie în prealabil calcinat. Siliciul se determină cantitativ prin precipitare cu gelatină. Filtratul se ajustează într-un balon cotat pînă la un volum cunoscut şi din această soluţie se fac analize, din părţi alicote. Fierul şi aluminiul se determină concomitent cu ajutorul acidului 7-iod-8-hidroxichinolin-5-sulfonic pe cale spectrofotometrică. Calciul şi magneziul se determină prin titrare cu complexon III, după precipitarea prealabilă a hidroxizilor de fier şi de aluminiu cu amoniac. Durata analizei: 1 1/2—2 ore.

011—3—044

DETERMINAREA ZAHARURILOR PE CROMATOGRAME DE HÎRTIE S-a elaborat o nouă metodă de determinare a aldopentozelor, aldohexozelor, acizilor hexuronici şi a 6-desoxialdohexozelor, prin stropirea cromatogramelor de hîrtie cu clorhidrat de *p*-anisidină şi încălzirea hîrtiei în cuptor. Petele colorate rezultate se taie, compusul colorat se eluează din hîrtie cu ajutorul metanolului apos conţinînd clorură stanoasă. Absorbţia se măsoară cu spectro-fotometrul. Absorbţia compuşilor zaharurilor cu *p*-anisidina este direct proporţională cu greutatea zaharurilor între cantităţile de 5—50 γ. Metoda descrisă poate fi întrebuinţată la determinarea rapidă a monozaharidelor în pastă mecanică şi în hemiceluloze.

011—3—045

TITRAREA DIRECTĂ A GRUPEI EPOXI A fost elaborată o metodă de titrare directă a grupei epoxi cu ajutorul acidului bromhidric în acid acetic. Cu ajutorul acestei metode se poate determina exact şi rapid grupa epoxi în răşini şi plastifianţi epoxilaţi. Această metodă poate fi întrebuinţată în prezenţa acizilor carboxilici, aldehidelor, eterilor, esterilor, peroxizilor şi a hidroperoxizilor. Determinarea se bazează pe următoarea reacţie:



Titrarea se execută cu ajutorul unei biurete cu rezervor, de tip K. Fischer şi cu agitare magnetică. Pentru analiză, se cîntăreşte o probă de 0,3—0,6 g într-un balon Erlenmayer de 50 ml, se dizolvă în clorbenzen sau în benzen, se adaugă 5 picături de cristalviolet 0,1% în acid acetic glacial (care serveşte drept indicator) şi se titrează cu acid bromhidric în acid acetic glacial, pînă la coloraţie verde — albastră.

011—3—046

DETERMINAREA COLORANŢILOR AZOICI DIRECŢI ŞI ACIZI Coloranţii acizi şi direcţi azoici au fost determinaţi cu o exactitate de pînă la 3% prin precipitarea lor cu un exces de clorhidrat de benzidină. Precipitatul se filtrează şi clorhidratul de benzidină se determină în filtrat prin titrare potenţiometrică cu nitrit de sodiu.

011—3—047

DETERMINAREA BIOXIDULUI DE SULF IN ATMOSFERĂ Bioxidul de sulf în atmosferă se absoarbe prin barbotarea aerului de analizat printr-o soluţie de 0,1 *n* tetraclormercurat (II) de sodiu. Se formează sarea complexă stabilă de disulfitomercurat (II), care nu este volatilă. Bioxidul de sulf astfel fixat se determină colorimetric, pe baza coloraţiei roşie-violete care se formează la adăugare de o soluţie de 0,04% clorhidrat de *p*-rosanilină în acid clorhidric 6% şi de formaldehidă 0,2%. Culoarea formată este stabilă timp de cîteva ore şi are un maxim de absorbţie la 560 mμ. Într-o probă, de 38,2 l aer de analizat, barbotat prin 10 ml soluţie de tetraclor mercurat, se poate determina 0,005—0,2 părţi pe milion bioxid de sulf. Prezenţa bioxidului de azot deranjează reacţia.

011—3—048

DETERMINAREA URMELOR DE ALCHILBENZENSULFONAŢI IN APĂ S-a elaborat o metodă specială cantitativă pentru determinarea urmelor de alchilbenzen sulfonaţi în apele reziduale sau purificate. Alchilbenzensulfonatul se extrage din apă cu ajutorul cărbunelui activat, se eluează, se purifică în mai multe faze prin eliminarea substanţelor străine şi apoi se determină cantitativ prin spectro-fotometrie în infraroşu.

011—3—049

SEPARAREA NIOBIULUI ŞI A TANTALULUI DE TITAN Niobiul şi tantalul pot fi separaţi cantitativ de titan prin precipitare într-o soluţie care conţine acid tartric şi acid clorhidric, cu ajutorul acidului selenos. Solubilitatea selenitului de titan depinde într-o mare măsură de temperatură, din care motiv se recomandă executarea precipitării la temperatura fierberii. În vederea unei separări complete, precipitarea trebuie să fie repetată. Se recomandă de a nu lua o probă mai mare de 0,1 g oxid în 100 ml apă.

011—3—050

IDENTIFICAREA ALCHILARILSULFONAŢILOR Pînă în prezent nu a existat o probă calitativă simplă şi uşor de executat pentru detectarea detergenţilor de tip alchilarilsulfonat. Metodele cunoscute din literatură, ca de exemplu precipitare cu o soluţie de sulfat de cupru 10%; nitrarea nucleului aromatic, reducerea compusului nitro rezultat şi identificarea aminei respective; sau topirea alcalină a sulfoacidului aromatic şi identificarea fenolului, care s-a format la topire, nu sînt destul de specifice şi sînt mai dificile.

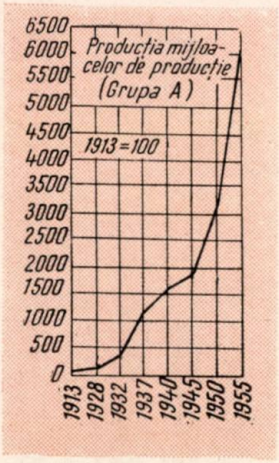
Autorii au propus o metodă de identificare prin topire alcalină cu hidroxid de potasiu şi cuplarea compusului fenolic rezultat, cu dianisidina diazotată. S-a ales acest compus din urmă, deoarece acesta formează coloranţi azoici mai intens coloraţi decît celelalte amine aromatice. Deoarece se formează, în afară de fenoli anumite produse secundare, care dau de asemenea compuşi coloraţi, cu aminele diazotate, aceştia trebuie eliminaţi prin extracţie, cu solvenţi, înaintea cuplării.

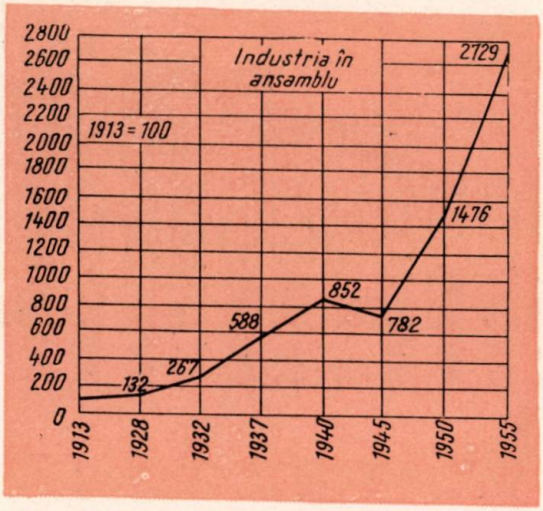
Toţi detergenţii de tipul alchil-arisulfonaţilor, cu excepţia unui singur produs, au dat coloraţii: portocalie, roşie sau purpurie. S-a considerat ca rezultat negativ o coloraţie galbenă.

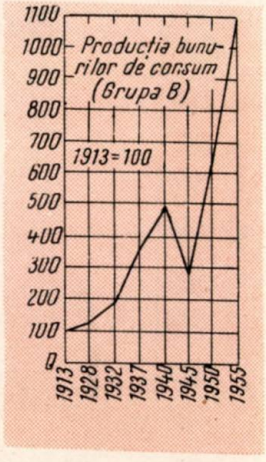
011—3—051

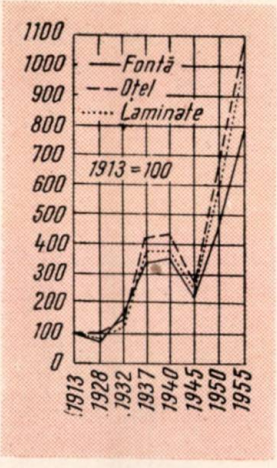
CREȘTEREA PRODUCȚIEI INDUSTRIALE A UNIUNII SOVIETICE

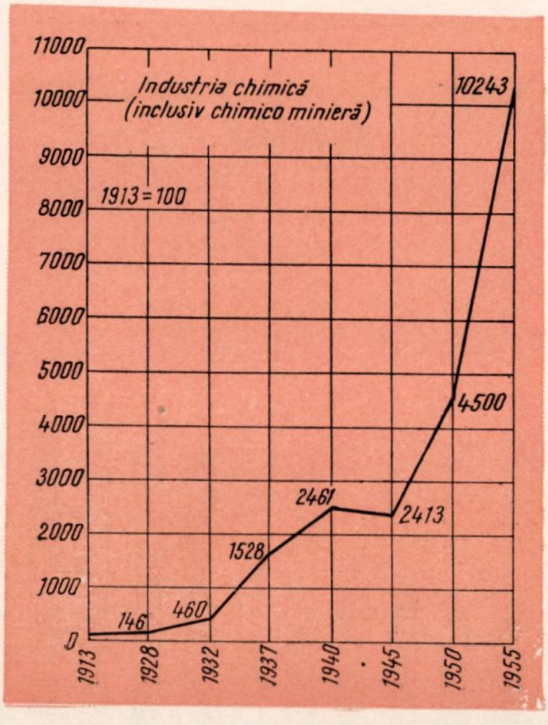
1913 — 1955

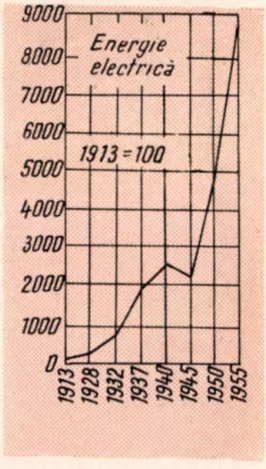


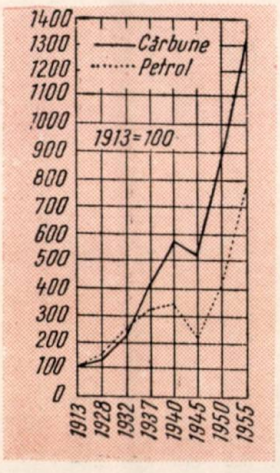


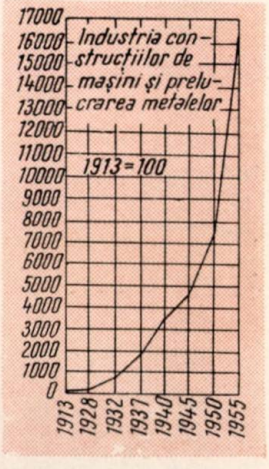


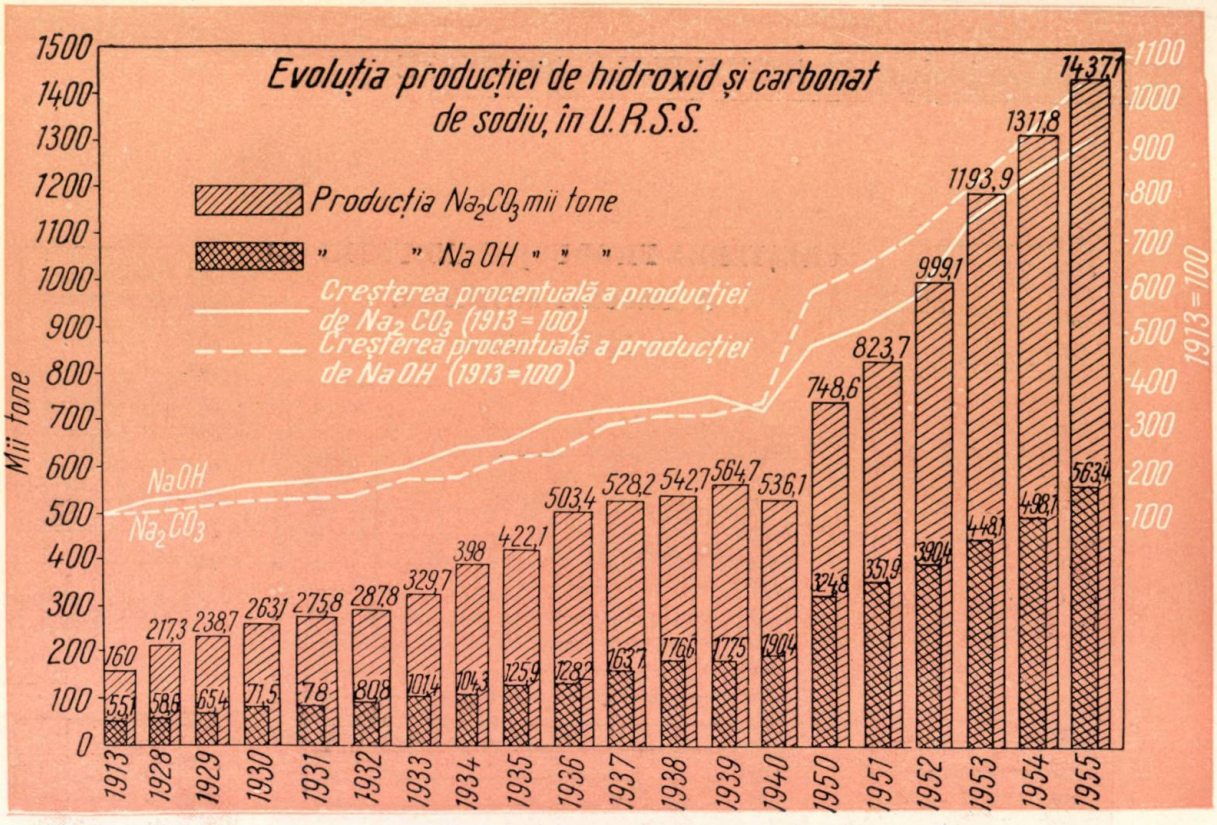


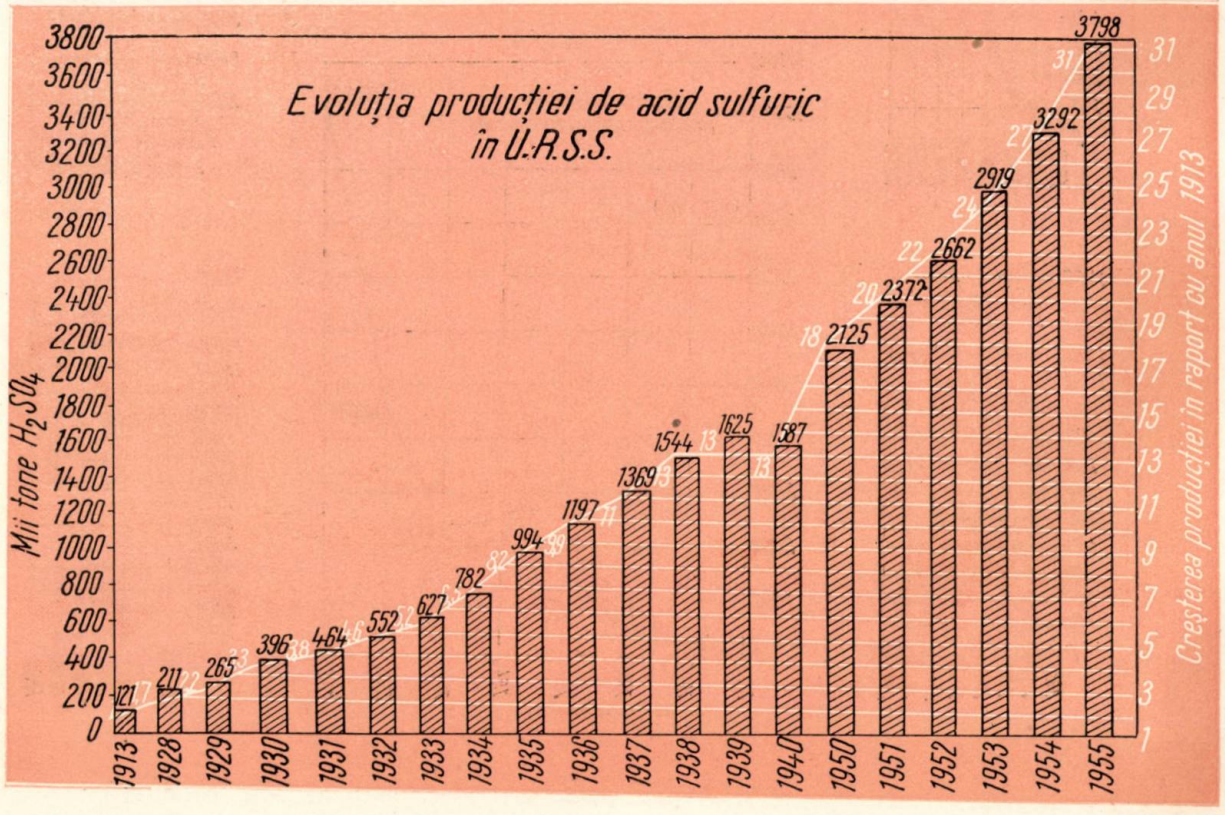




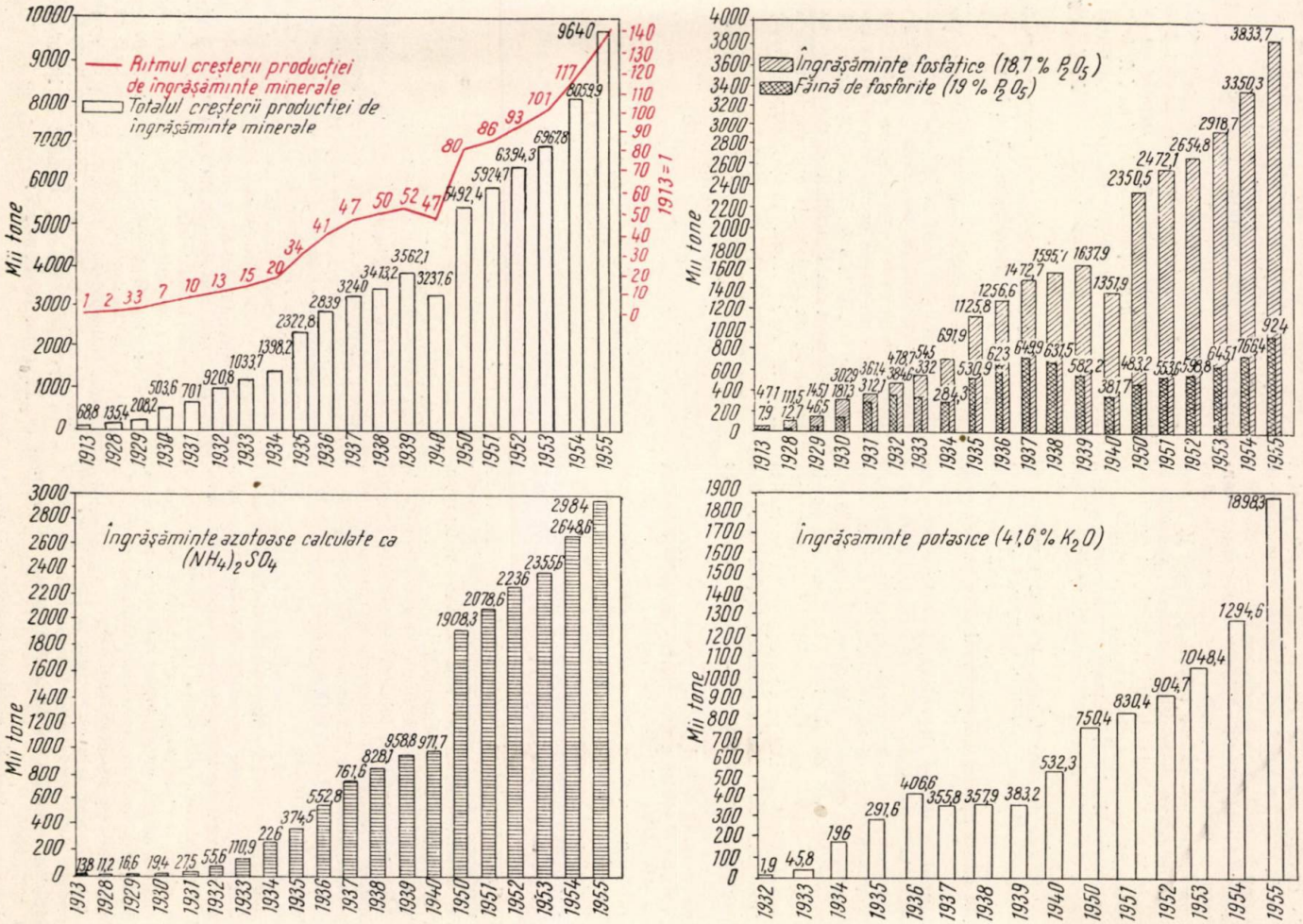





Evoluția producției de hidroxid și carbonat de sodiu, în U.R.S.S.
Producția Na_2CO_3 mii tone
" " NaOH " " "
Creșterea procentuală a producției de Na_2CO_3 (1913 = 100)
Creșterea procentuală a producției de NaOH (1913 = 100)
Mii tone
1913 = 100
NaOH
Na_2CO_3
1913 160 55,1
1928 217,3 58,6
1929 238,7 65,4
1930 263,1 71,5
1931 275,8 78
1932 287,8 80,8
1933 329,7 101,4
1934 398 104,3
1935 422,1 125,9
1936 503,4 128,2
1937 528,2 163,7
1938 542,1 176,6
1939 564,7 177,5
1940 536,1 190,4
1950 748,6 324,8
1951 823,7 351,9
1952 999,1 390,4
1953 1193,9 448,1
1954 1311,8 498,1
1955 1437,1 563,4


Evoluția producției de acid sulfuric în U.R.S.S.
Mii tone H_2SO_4
Creșterea producției în raport cu anul 1913
1913 121
1928 211
1929 265
1930 396
1931 464
1932 552
1933 627
1934 782
1935 994
1936 1197
1937 1369
1938 1544
1939 1625
1940 1587
1950 2125
1951 2372
1952 2662
1953 2919
1954 3292
1955 3798

Evoluția producției de îngrășăminte minerale



RECENZII

S. SOLACOLU : **Chimia fizică a silicaţilor tehnici**

Tratatul de Chimia silicaţilor este o carte, care pentru prima oară în R.P.R., acoperă acest sector important al chimiei ; noutatea lucrării apare şi prin modul cum autorul a reuşit să-l trateze. Chimia silicaţilor tehnici şi anume a cimentului, refractarelor, maselor ceramice şi a sticlei s-ar fi putut mărgini la o prezentare de chimie tehnologică sau la o prezentare teoretică de redare descriptivă de chimie anorganică. Autorul, avînd în vedere nivelul de azi al ştiinţei, a înţeles să fondeze lucrarea pe chimia fizică, dînd o tratare cu totul inedită şi plină de interes lucrării sale. Se remarcă că în partea a treia abordează chimia cimentului, a zgurilor metalurgice, chimia refractarelor, chimia ceramicei şi a sticlei, unde din cele 110 diagrame de echilibre termice fazale, 45 sînt semnate de autor şi colaboratorii săi, ceea ce este o viguroasă afirmare a şcolii romîneşti de chimia silicaţilor creată de autor şi astfel, în mod lăudabil aduce aportul său în rîndul altor lucrări similare din alte ţări.

Faţă de manualele străine de chimia silicaţilor, care au caracter documentar bibliografic, fiind în genere lipsite de o interpretare fenomenologică a datelor prezentate, precum şi de o analiză a concepţiei de ansamblu asupra sistematicei maselor şi sintezelor în sistemele silicatice, tratatul *„Chimia fizică a silicaţilor tehnici"* de S. Solacolu, apărut în Editura Tehnică, deschide o cale nouă privind fundamentarea teoretică a chimiei silicaţilor atît prin modul inedit de analiză a bogatului materilal documentar prezentat (aproape 350 referinţe bibliografice), cît şi prin contribuţiile originale ale autorului.

Lucrarea este grupată în trei părţi.

Partea I-a, chimia teoretică a silicaţilor, cuprinde structura şi proprietăţile silicaţilor cristalini vitroşi şi coloizi, precum şi studiul echilibrelor termice. Un capitol important este cel al reacţiilor şi sintezelor cristalochimice a silicaţilor anhidri şi hidrataţi ; se expune sub o formă nouă corelaţia între geneza şi stereostructura silicaţilor. Autorul subliniază rolul important pe care îl are teoria reţelelor cuasicristaline eterogene.

Proprietăţile fizice, termice, mecanice, electrice a silicaţilor şi metodele moderne optice, electromicroscopice şi roentgenografice de determinare a lor, sînt tratate sistematic, fiind însoţite de analiza lor matematică.

Capitolul cuprinzînd studiul echilibrelor termice constituie un aport didactic valoros pentru înţelegerea părţii de chimie aplicată a silicaţilor. Se folosesc diagrame de construcţie originală, care permit urmărirea fenomenelor de cristalizare şi masele de diferite compoziţii, totodată se indică metode grafice de calcul a compoziţiei fazale.

Partea II-a, chimia aplicată a silicaţilor, este constituită din studiul sistemelor de silicaţi. Sînt redate toate diagramele de echilibru termic interesînd procesele de obţinere a clincherelor de ciment, zgurilor metalurgice, refractarelor, ceramicei, sticlei. Examinarea sistemelor este făcută ordonat pentru fiecare cîmp de parageneză, arătîndu-se funcţiunile ceramice ale componenţilor mineralogici respectivi (fondanţi, mineralizatori etc.) ; se conturează astfel limpede fundamentarea teoretică a alcătuirii maselor ceramice.

Partea III-a a silicaţilor tehnici, constituie aportul cel mai valoros al lucrării, ea a fost elaborată pe baza lucrărilor formînd contribuţia personală a autorului, în peste 25 de ani de activitate ştiinţifică.

În capitolul chimia cimenturilor este redată pe baza lucrărilor originale ale autorului, corelaţia între compoziţia mineralogică şi proprietăţile cimenturilor. Studiile autorului privind echilibrele termice în *zgurile metalurgice* de furnal sînt jaloanele precise pentru orice viitoare lucrare în acest domeniu. Se dă pentru prima oară analiza fazală a întregului sistem $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$.

În domeniul *refractarelor magneziene* (magnezite, magnezite spinelice etc.) contribuţiile originale ale autorului reprezintă rezolvarea definitivă a structurii lor fazale.

De o valoare ştiinţifică deosebită este studiul inedit al echilibrelor termice în *refractarele dolomitice* stabilizate.

Capitolul chimia ceramicei, prin extinderea noţiunii de „porţelan" defineşte tipuri noi de mase ceramice cu remarcabile proprietăţi fizice, electrice, mecanice etc.

Chimia sticlelor este conturată în liniile principale privitor la legătura între compoziţia chimică şi proprietăţile sticlelor tehnice.

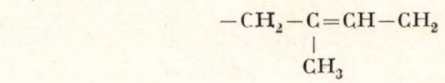
Ca lucrare de sinteză a şcolii create la Catedra de Chimia şi Tehnologia Silicaţilor de la Institutul Politehnic Bucureşti privind studiul echilibrelor termice în sistemele silicatice tratatul *„Chimia fizică a silicaţilor tehnici"* de S. Solacolu constituie o contribuţie de seamă a ştiinţei din ţara noastră

Prof. ing. N. Mendelsohn

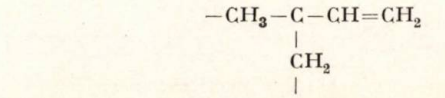
I. L. FIRIDSTEIN şi O. B. LITVIN : **Procedeele industriale de sinteză a izoprenului.** Him. Nauka, Prom-sti, II, 1957, 3, 299 –305.

Cu tot numărul mare de lucrări executat de cercetători din diferite ţări asupra îmbunătăţirii calităţii cauciucurilor sintetice pe bază de butadienă, polimerii obţinuţi sînt inferiori în ce priveşte o serie de proprietăţi, cauciucului natural.

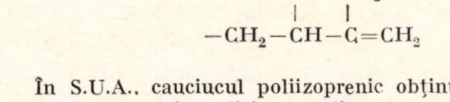
Ca urmare a unor lucrări executate la Institutul de cauciuc sintetic din U.R.S.S., sub îndrumarea lui A. A. Korotkov, s-a elaborat un procedeu de fabricare a cauciucului poliizoprenic cu proprietăţi aproape identice cu ale cauciucului natural. Acest cauciuc conţine în special lanţuri izoprenice 1.4 :



şi numai în mică măsură lanţuri 1,2 :



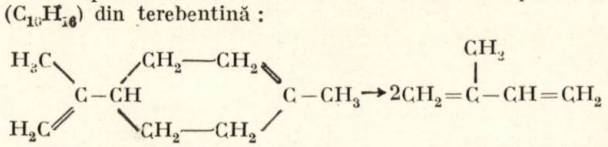
şi 3,4 :



În S.U.A., cauciucul poliizoprenic obţinut prin polimerizarea izoprenului cu litiu metalic este ceva mai slab decît cauciucul natural, iar cel obţinut prin polimerizare cu trietilaluminiu este chiar mai bun decît cauciucul natural.

Totuşi este prematur de a presupune că, cauciucul poliizoprenic va putea înlocui în intregime cauciucul butadienstirenic. Acesta din urmă poate fi folosit pentru fabricarea unui mare număr de sortimente de articole de cauciuc de foarte bună calitate, iar în ce priveşte preţul, cauciucul din butadienă obţinută din butan-butilene este mult mai ieftin. Procedeele de obţinere industrială a izoprenului sînt următoarele : 1) prin piroliza terpenelor ; 2) din acetilenă şi acetonă prin dimetilacetilenilcarbinol (procedeu Favorski-Nazarov) ; 3) din izobutilenă şi formaldehidă şi 4) prin dehidrogenarea izopentanului şi izoamilenelor.

1. Depolimerizarea termică a limonenului-dipentenului ($C_{10}H_{16}$) din terebentină :



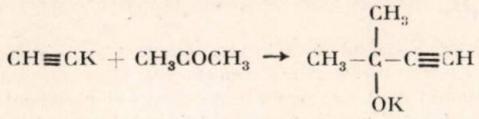
nu poate fi realizată decît pe scară restrînsă din cauză că terpentina este o materie primă deficitară (randament 65 %).

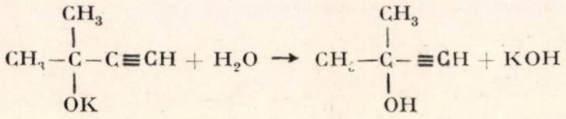
2. Sinteza izoprenului din acetilenă şi acetonă propusă de Favorski decurge în trei faze distincte : 1) sinteza dimetilacetilenilcarbinolului ; 2) hidrogenarea dimetilacetilenilcarbinolului ; 3) dehidratarea dimetilvinilcarbinolului în izopren.

Primul stadiu poate fi schematizat în felul următor :

$$CH \equiv CH + KOH \rightarrow CH \equiv C - K + H_2O$$

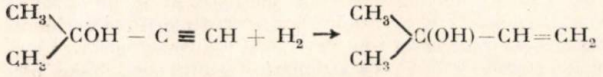
$$H_2O + KOH \rightarrow KOH \cdot H_2O$$





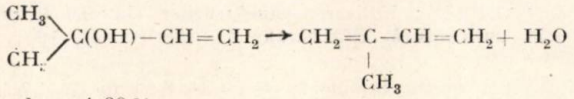
Randament 65—75%.

Hidrogenarea dimetilacetilenilcarbinolului decurge după ecuația :



Randament 80%.

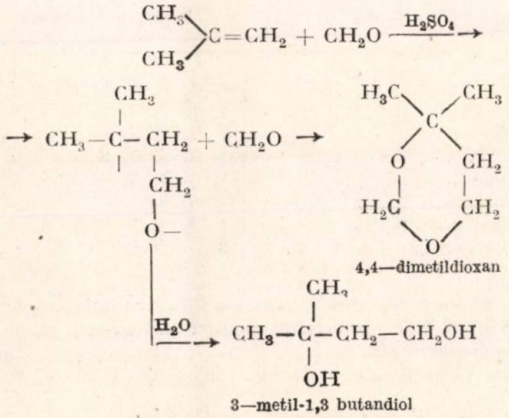
Dehidratarea dimetilvinilcarbinolului în izopren se poate reprezenta :



Randament 80%.

Primul stadiu prezintă dificultăți de realizare, celelalte se realizează cu randamente bune. Materiile prime (acetilenă și acetonă) în cantitățile mari cerute de industria cauciucului sînt încă deficitare.

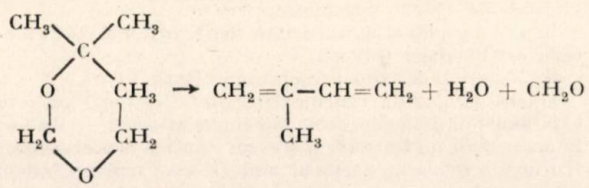
3. Sinteza izoprenului din izobutilenă și formaldehidă se realizează în două stadii distincte. Condensarea izobutilenei cu formaldehida în prezența unor catalizatori pe bază de acizi minerali, duce la obținerea 4,4-dimetil-*n*-dioxanului și, ca produs secundar, a 3-metil-1,3-butandiolului :



4,4—dimetildioxan

3—metil-1,3 butandiol

Prin scindarea catalitică a 4,4-dimetildioxanului în prezența catalizatorilor (fosfat de sodiu pe suport de grafit) la 220 ...240°C, se poate obține izopren cu un randament de 64—70%.



Astfel, 50% din formaldehida utilizată în reacție se recuperează și poate fi reutilizată.

Acest procedeu poate fi realizat pe scară mare cu condiția ca formaldehida să poată fi obținută prin oxidarea hidrocarburilor inferioare (metan sau propan).

4. Procesul de obținere a izoprenului din izopentan și izoamilene poate fi realizat într-unul sau două stadii :

Schema printr-o singură pînză, constă în :

a) dehidrogenarea amestecurilor de izopentan-izoamilene sau a izopentanului ;

b) separarea fracțiunii izopentan-izoamilen-izoprenică din gazele de contact ;

c) separarea izoprenului din amestecul de hidrocarburi C_5 și purificarea lui de adaosuri.

Schema prin două faze constă din :

a) dehidrogenarea izopentanului ;

b) separarea fracțiunii izopentan-izoamilenice din gazele de contact ;

c) separarea izopentanului din izoamilene ;

d) dehidrogenarea izoamilenelor (pe o altă instalație și pe alt catalizator) ;

e) separarea fracțiunii izoamilene-izoprenice din gazele de contact ;

f) separarea izoprenului din fracțiunea izopren-izoamilenică și purificarea izoprenului de impurități.

Aceste faze de fabricație sînt foarte similare cu obținerea butadienei din butan. Aceasta va ușura realizarea industrială a fabricării izoprenului din izopentan, datorită posibilității utilizării multor rezolvări inginerești, utilizate în fabricarea butadienei din butan.

N. A. ISAKOVA : **Controlul analitic în fabricația cauciucului sintetic.** Him. Nauka i Prom-sti II, 1957, 8 365—368.

Se trec în revistă progresele realizate în ultimii ani pe linia controlului analitic în fabricarea cauciucului sintetic. Se arată rolul tot mai important pe care-l ocupă metodele analitice fizice și fizico-chimice moderne pentru acest scop.

Așa, de exemplu, determinarea urmelor de *p*-divinilbenzen în stiren se poate face numai prin absorbția diferită a luminii de către cei doi componenți în domeniul lungimii de undă $\lambda = 310—315$ mμ.

Dintre metodele chimice de analiză, cele colorimetrice joacă un rol foarte important. În special se utilizează pentru acest scop diazoderivatul *p*-nitroanilinei. Astfel, se poate determina conținutul de Neozon în cauciuc, conținutul de fenol în α-metilstiren, urmele de divinil și stiren în diverse produse. Pentru determinarea alcoolului metilic, acesta este oxidat la formaldehidă care este determinată colorimetric cu fenilhidrazină în prezența ferocianurii de potasiu.

Metoda complexometrică se utilizează pentru determinarea anumitor metale. Astfel, Trilon B se utilizează pentru determinarea conținutului de Ca, Mg și Mn. O altă aplicare a metodelor complexometrice constă în reacția dintre azotat de mercur și izobutilenă (precipitat galben). Se poate determina conținutul de izobutilenă în hidrocarburile din fracțiunea C_4.

Se dau o serie de exemple asupra utilizării metodelor refractometrice și dilatometrice. Cu ajutorul măsurătorilor indicilor de refracție se pot determina amestecuri de stiren și etilbenzen, compoziția copolimerilor divinilului cu stirenul sau cu α-metilstirenul.

Pentru determinarea compoziției amestecurilor binare de produse, se utilizează metoda determinării tensiunii de vapori (schema aparatului este prezentată în text).

Determinarea catenei 1,2 sau 1,4-cis și 1,4 trans se poate realiza cu ajutorul spectrometrului în infraroșu în timp de numai cîteva ore. Tot prin această metodă se poate determina compoziția amestecurilor gazoase binare, de exemplu, amestecul de divinil și butilenă.

Determinarea aldehidei în apa aldehidică se poate realiza prin analiza prin fluorescență.

Pentru determinarea compoziției uleiului utilizat pentru fabricarea cauciucurilor umplute cu ulei, a fost propusă metoda cromatografică de adsorbție.

Cromatografia prin schimb de ioni este utilizată pentru determinarea acidului sulfuric legat și liber, în procesul de hidratare a acetilenei.

În concluzie, autorul arată că în viitor vor trebui realizate aparate automate de înregistrare a datelor de control.

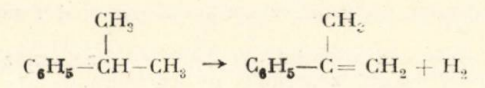
M. S. NEMŢOV, I. I. RADCENKO şi S. L. FISCHER: **Fabricarea α-metilstirenului şi a cauciucului divinilmetilstirenic.** Him. Nauka i Prom-sti, II, 1957, 3, 306—322.

Din numeroşii compuşi vinilici utilizaţi pentru copolimerizare cu divinilul (butadiena) la fabricarea cauciucului sintetic, cel mai important este stirenul (feniletilena). Stirenul se utilizează ca polimer al divinilului în proporţie de 10—30%, în funcţie de caracteristicile care se cer cauciucului sintetic. Copolimerii cu 10% stiren se utilizează pentru cauciucuri care rezistă la temperaturi joase şi cei cu 30% stiren, pentru fabricarea cauciucurilor de automobil.

În ultimul timp s-a pus în evidenţă că α-metilstirenul are proprietăţi foarte asemănătoare cu stirenul şi poate fi utilizat în aceleaşi condiţii la copolimerizare cu divinilul.

Actualmente se cunosc două procedee industriale de obţinere a α-metilstirenului, şi anume:

1. Dehidrogenarea catalitică a izopropilbenzenului, analogă celei a etilbenzenului:

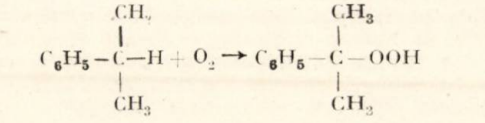


Datorită impurităţilor din izopropilbenzen, separarea α-metilstirenului în stare pură prezintă anumite dificultăţi. Totuşi, acest procedeu are un viitor industrial asigurat.

2. Procedeul în trei stadii cuprinzînd următoarele reacţii: oxidarea izopropilbenzenului; scindarea alcalină a hidroperoxidului de izopropilbenzen obţinut în primul stadiu şi dehidratarea catalitică a dimetilfenilcarbinolului obţinut în al doilea stadiu, la α-metilstiren.

Autorii analizează în lucrarea de faţă obţinerea α-metilstirenului prin acest al doilea procedeu, atît în ce priveşte chimismul, cît şi în ce priveşte schema tehnologică.

Oxidarea izopropilbenzenului în vederea obţinerii hidroperoxidului de izopropilbenzen, semiprodus pentru fabricarea fenolului şi acetonei, a fost realizată în U.R.S.S. încă din 1943 de un colectiv de cercetători: R. Iu. Udrio, P. G. Serghiev, B. D. Krujalov. Iniţierea acestei reacţii în lanţ — prin radicali — s-a realizat mai întîi cu săruri de mangan, iar apoi cu sodă caustică.

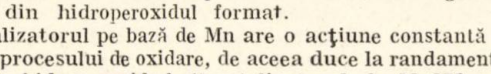


Acumularea hidroperoxidului de benzen în proporţie de 20—25% în masa de reacţie de izopropilbenzen fără dezvoltarea de reacţii secundare este posibilă numai în cazul unui izopropilbenzen pur. Cele mai mici urme de impurităţi duc la o dezvoltare puternică a reacţiilor secundare, la o frînare puternică a procesului de oxidare şi la o descompunere mărită a hidroperoxidului format.

Izopropilbenzenul obţinut prin alchilarea benzenului cu propilenă pe catalizatori de fosfaţi, conţine impurităţi care frînează puternic reacţia chiar de la început. Prin adăugarea catalizatorilor de iniţiere (săruri de mangan sau sodă caustică) se poate lucra şi cu un izopropilbenzen tehnic deoarece catalizatorul acţionează în faza iniţială rupînd lanţurile de reacţie şi creînd astfel radicali liberi care se consumă în reacţiile de blocare a adaosurilor cu caracter de inhibitor. În faza ulterioară de oxidare este de dorit ca acţiunea de rupere a lanţurilor să descrească pentru ca să se distrugă cît mai puţin din hidroperoxidul format.

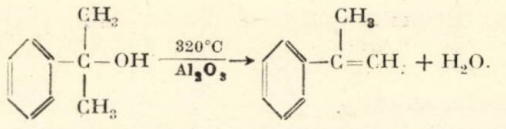
Catalizatorul pe bază de Mn are o acţiune constantă în tot cursul procesului de oxidare, de aceea duce la randamente mai mici în hidroperoxid decît catalizatorul de NaOH a cărui cantitate descreşte în cursul reacţiei (prin neutralizarea produselor acid formate) astfel că rupînd mai puţine lanţuri de reacţie în faza de oxidare propriu-zisă, permite obţinerea unor randamente optime. În condiţiile de lucru industriale, cantităţile optime de catalizator NaOH variază în limitele 0,02—0,05%.

Obţinerea dimetilfenilcarbinolului. Al doilea stadiu al fabricării α-metilstirenului este disocierea alcalină a hidroperoxidului de izopropilbenzen:



Industrial, procesul de scindare alcalină se realizează în patru reactoare succesive cu amestecare intensivă. dimetilfenilcarbinolul brut este separat de săruri şi rectificat.

Deshidratarea dimetilfenilcarbinolului are loc într-un cuptor de contact, la 320°C, pe catalizator de Al_2O_3:



Produsul brut obţinut este apoi rectificat. Se obţine un produs cu conţinut de 98% α-metilstiren şi un produs secundar cu 50—70% acetofenonă şi 20% dimetilfenilcarbinol.

Fabricarea cauciculul SKMS— 30 se realizează prin procedeul în emulsie, la 50°C. Ca emulgator se utilizează Nekal (dibutilnaftalinsulfonat de Na); ca iniţiator se utilizează persulfatul de sodiu, iar ca regulator al polimerizării bisetilxantogenul (BEK).

A. Z. LABUTIN; **Utilizarea cauciucurilor sintetice în protecţia anticorosivă.** Him. Nauka i Prom-sti, II, 1957, 3, 359—365.

Cauciucul ocupă actualmente un loc foarte important între materialele anticorosive, înlocuitori ai metalelor neferoase. Proprietăţile preţioase chimice şi fizico-mecanice ale cauciucurilor se realizează în plin la utilizarea unor acoperiri de cauciuc flexibile, capabile să reziste la coroziune şi abraziune cum şi să suporte bine deformările şi variaţiile brusce de temperatură.

Domeniile de utilizare ale cauciucurilor sintetice în protecţia anticorosivă sînt enumerate în tabela de mai jos:

Denumirea cauciucului	Domeniile de utilizare
Divinilic	1, 2, 3, 5, 6, 8
Divinil stirenic	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
Divinil nitrilic	1, 2, 3, 6, 8
Cloroprenic	1, 3, 5, 7, 8
Poliizobutilenic	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8
Butilcauciuc	1, 5, 8
Polisulfuri (pe bază de)	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8
Organosilicic	8

Notaţiile cifrice corespund următoarelor caracteristici:

1. Cauciucuri chimic rezistente pentru acoperirea rezervoarelor, conductelor etc.
2. Ebonite, utilizate ca materiale de construcţie şi de acoperire.
3. Lacuri şi vopsele cu rezistenţă chimică înaltă.
4. Acoperiri, prin procedeul pulverizării cu flacără de gaze.
5. Cleiuri pentru încleierea cauciucurilor, poliizobutilenelor şi maselor plastice la materialul de protejat.
6. Adaosuri de înnobilare la materiale plastice sintetice şi naturale, chimic rezistente.
7. Componenţi ai cimenturilor, masticurilor şi chiturilor cu o rezistenţă chimică ridicată.
8. Materiale de garnituri şi presgarnituri.

Odată cu apariţia cauciucurilor sintetice posedînd proprietăţi mai multilaterale decît cauciucul natural, utilizarea lor în acoperirile anticorosive a crescut mult şi actualmente, pentru aceste scopuri, cauciucul sintetic este mai utilizat de cît cel natural.

Ing. A. Weisberg

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică pentru principalele produse chimice consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute.

Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

19. ACIDUL CIANHIDRIC HCN

a) Prin tratarea cianurilor cu acid sulfuric, metodă folosită acum numai în cazul cînd sînt necesare cantităţi mici de acid cianhidric, şi în mod întîmplător.

b) Prin oxidarea directă, incompletă a metanului în prezenţă de amoniac; *randament* faţă de amoniac 60 %; durata de utilizare a catalizatorului (sită de platin) 4 000 ore; *consumurile specifice* pentru o tonă de acid cianhidric 100 %, sînt următoarele:

amoniac	850 kg
metan	1 720 m³
abur	1,87 t
energie electrică	310 kWh
apă de răcire	468m³
pierderi de catalizator	0,6 g
manoperă	1,7 ore—om.

Utilizări: datorită toxicităţii sale ridicate, acidul cianhidric este utilizat de multă vreme ca agent deratizant şi dezinfectant în agricultură, precum şi la dezinfectarea mijloacelor de transport (vagoane, vapoare) sau de depozitare a cerealelor (silozuri), aceasta fiind vreme îndelungată principala şi practic unica utilizare a acidului cianhidric. În aceste condiţii metoda (*a*) era satisfăsătoare şi în deajuns de comodă. Odată însă cu dezvoltarea industriei de cauciuc sintetic pe bază de nitril acrilic, precum şi a industriei răşinilor acrilice şi metanilice, aceste produse au devenit principalele consumatoare de acid cianhidric, care a început să fie fabricat prin metoda (*b*) în cantităţi din ce în ce mai mari. Capacităţile uzuale ale noilor instalaţii variază între 10 000 şi 16 000 t/an.

20 ACIDUL LACTIC $CH_3—CHOH—COOH$

Prin fermentaţia zaharurilor în condiţii controlate; *randament* raportat la lactoza conţinută în mediul de fermentaţie 80 — 85 %; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid lactic (100 %) atunci cînd se porneşte de la zer:

zer	22 750 kg
var stins	910 kg
acid sulfuric (100 %)	525 kg.

Utilizări: 30 % din cantitatea de acid lactic produsă este folosită în industria alimentară, alte 30 % în tăbăcărie, iar restul de 40 % este folosit în diverse alte sectoare (medicamente, cosmetică, industria uşoară etc.).

Capacitatea de producţie a instalaţiilor de acid lactic variază de la 300 la 3 000 t/an, o linie tehnologică de 000 t/an costînd aproximativ 1 milion dolari.

21 ACIDUL OXALIC HOOC—COOH

a) Prin descompunerea formiatului de sodiu obţinut din oxid de carbon şi hidrogen (v. acidul formic), trecerea oxalatului de sodiu în oxalat de calciu şi punerea în libertate a acidului oxalic din sarea lui de calciu, cu ajutorul acidului sulfuric. *Randamentul* faţă de formiatul de sodiu 80 — 90 %: *consumuri specifice* pentru o tonă de acid oxalic $(COOH)_2.2H_2O$:

formiat de sodiu	1 230 kg
hidroxid de calciu	605 kg
acid sulfuric (100 %)	870 kg.

b) Prin oxidarea hidraţilor de carbon cu ajutorul acidului azotic în prezenţa acidului sulfuric drept catalizator; *randamente* faţă de amidon 60—70 %; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid oxalic $(COOH)_2.2H_2O$:

glucoză (60 %)	960 kg
acid azotic (90 %)	2 380 kg
acid sulfuric (100 %)	52 kg.

Utilizări: acidul oxalic este folosit în industria tăbăcăriei, în industria chimică, fotografică, în industria coloranţilor, a cernelurilor, în industria medicamentelor precum şi ca agent de albire.

Alegerea procedeului celui mai economic este determinată de preţul de cost al materiilor prime, respectiv de raportul dintre preţul amidonului şi al formiatului de sodiu. Instalaţiile care folosesc ca materii prime hidraţii de carbon au capacităţi pînă la 500 t/ an, costul unei astfel de instalaţii fiind de aproximativ 60 000 dolari. Instalaţiile care merg pe primul procedeu sînt de capacităţi mult mai mari şi folosesc în paralel şi la obţinerea acidului formic; acest procedeu fiind acela care asigură astăzi cea mai mare parte din producţia de acid oxalic.

22. ACIDUL SALICILIC: $C_6H_4(OH)$ COOH

Prin tratarea fenolului cu hidroxid de sodiu şi trecerea fenolatului de sodiu în salicilat cu ajutorul bioxidului de carbon la 6 at. Salicilatul astfel obţinut este transformat în acid liber cu ajutorul acidului sulfuric. *Randamente* 85—90%; *consumuri specifice* pentru o tonă de acid salicilic:

fenol	723 kg
hidroxid de sodiu	312 kg
bioxid de carbon	450 kg
acid sulfuric	407 kg.

Utilizări: în medie, 65 % din cantitatea totală de acid salicilic produsă este destinată fabricării aspirinei, 25 % pentru fabricarea altor salicilaţi folosiţi ca medicamente, iar restul de 10 % pentru coloranţi şi alte scopuri.

Capacitatea de producţie a unei instalaţii de acid salicilic variază între 1 800 — 3 000 t/an, capacitatea minimă economică fiind de 500 t/an, iar costul unei astfel de instalaţii este de 350 000 dolari.

23. ACIDUL SULFURIC H_2SO_4

a) Procedeul cu nitroză: gradul de conversie a bioxidului de sulf în acid sulfuric 98 — 99 %; *randament* faţă de sulf 92 — 96 %; *consumurile specifice* de materii prime şi utilităţi, pentru o tonă de acid sulfuric (100 %) într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 50 t/zi sînt următoarele:

sulf	306 kg
oxizi de azot exprimaţi în NH_3 anhidru	2,27 kg
apă	9,4 m³
aer	7 800 m³
energie electrică	15 kWh

iar necesarul de forţe de muncă pentru o tonă de acid sulfuric este de 1,1 om-ore.

b) Procedeul de contact: gradul de conversie a bioxidului de sulf în acid sulfuric 96 — 98%; *randamentul* faţă de sulf 92 — 96%; *consumurile specifice* de materii prime şi de utilităţi pentru o tonă de acid sulfuric (100%) într-o instaaţie cu o capacitate de producţie de 50 t/zi sînt următoarele:

sulf	312 kg
apă	13,1 m³
energie electrică	5 kWh
aer	7 100 m³

iar necesarul de forţe de muncă pentru o tonă de acid sulfuric este de 0,64 om-ore.

Ca materii prime, în funcţie de condiţiile locale, în industria acidului sulfuric se folosesc: sulful, piritele, sulfurile metalelor neferoase, hidrogenul sulfurat; alegerea oricăreia dintre acestea fiind determinată de preţul ei de cost.

Utilizări: peste 35% din cantitatea de acid sulfuric produsă este folosită la fabricarea îngrăşămintelor chimice, 11% la rafinarea produselor petrolifere, 20% pentru fabricarea diverselor produse chimice, 12% în industria metalurgică, 7% în industria pigmenţilor, 6% în industria fibrelor artificiale, 1% în industria textilă, iar restul de 8% pentru diverse alte scopuri.

Capacitatea minimă economică pentru instalaţiile cu nitroză este de 30 t/zi acid sulfuric, iar pentru instalaţiile de contact este de 25 t/zi. Instalaţiile noi au capacităţi ce variază între 100 şi 1 000 t/zi, una din unităţile uzuale mari atingînd o producţie de 500 t/zi. Costul investiţiilor pentru o instalaţie de acid sulfuric folosind ca materii prime sulful şi procedeul de contact variază între 4 500 dolari per t/zi pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie de 100 t/zi, pînă la 4 000 dolari per t/zi pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie de 240 t/zi. Dacă se foloseşte ca materie primă pirita, costul instalaţiilor se măreşte cu 20 pînă la 25%. Costul investiţiilor pentru o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de producţie de 100 t/zi, prin nitroză, folosind ca materie primă sulfui, costă aproximativ 3 750 dolari pe t/zi. În instalaţiile noi, procedeul de contact îşi găseşte din ce în ce mai largi utilizări datorită faptului că se obţine un acid concentrat şi lipsit de impurităţi, care poate fi folosit în oricare din utilizările sale. Instalaţiile cu nitroză producînd un acid diluat dau o producţie ce este în general folosită local şi în cea mai mare parte la fabricarea îngrăşămintelor.

Progresele recente făcute în industria acidului sulfuric sînt axate pe adaptarea instalaţiilor existente la materii prime mai puţin deficitare sau al căror conţinut în sulf este mai redus în vederea menţinerii preţului de cost şi a acoperirii consumului în condiţiile creşterii acestuia pe plan mondial.

În acest sens folosirea de pirite sărace a devenit posibilă cu ajutorul cuptoarelor cu pat fluidizat, iar alegerea anhidritului ca sursă de bioxid de sulf a devenit astăzi o realitate industrială în multe ţări cu toate că investiţiile necesare pentru o tonă de acid sulfuric sînt în medie cu 50% mai mari decît cele în care se pleacă de la pirită, acest fapt neafectînd practic preţul de cost al acidului sulfuric. După un calcul de preţ de cost pentru instalaţii moderne, considerînd materiile prime la preţuri internaţionale, dacă se consideră preţul de cost al acidului sulfuric pornind de la pirită egal cu unitatea, preţul de cost al acidului sulfuric pornind de la anhidrit revine la 1,01 iar cel pornind de la sulf elementar revine la 1,14, deşi acest din urmă tip de instalaţii necesită investiţiile cele mai mici.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pentru o tonă acid sulfuric 100%, pornind de la anhidrit, sînt următoarele:

anhidrit (94%)	1 650—1 700 kg
şisturi argiloase	350— 360 kg
cocs	140— 150 kg
cărbuni	0,25 t
apă	13,6 m
energie electrică	280—390 kWh

Consumul de utilităţi incluzînd şi exploatarea anhidritului şi fabricarea cimentului, pentru fiecare tonă de acid sulfuric, rezultînd în paralel 1,04 t clincher.

Linia tehnologică minimă economică pentru o fabrică de acid sulfuric pe anhidrit este de 50 000 t/an, costul investiţiilor pentru o astfel de instalaţie variind între 84 şi 106 dolari pe t/an, în aceste sume neincluzîndu-se investiţiile pentru extracţia anhidritului precum şi cele pentru obţinerea cimentului din clincher.

24. ALCHILAMINELE RMH_2; R_2NH; R_3N

a) Din alcoolii corespunzători şi amoniac; exemplu de fabricaţie — metilamina: prin tratarea alcoolului metilic cu amoniac în prezenţă de catalizator se formează un amestec de metilamine, gradul de conversie raportat la amoniac fiind:

13,5% CH_3NH_2
7,5% $(CH_3)_2NH$
10,5% $(CH_3)_3N$

iar *randamentul* faţă de alcoolul metilic este de 95%; *consumurile specifice* pentru o tonă de metilamine în amestec sînt următoarele:

alcool metilic	1 360 kg
amoniac	385 kg

proporţia dintre cele trei substanţe variind după condiţiile de reacţie alese. Astfel la 450°C în prezenţa oxidului de aluminiu se formează la doi moli de dimetilamină, trei moli de trimetilamină şi cinci moli de monometilamină.

b) Prin tratarea clorurilor de alchili cu amoniac în soluţie alcoolică şi regenerarea amoniacului în exces cu ajutorul hidroxidului de sodiu; exemple de fabricaţie: amilaminele; *randamentul* 95%; *consumuri sprecifice* pentru o tonă de amilamine în amestec:

cloruri de amil (în amestec)	1 130 kg
amoniac	163 kg
hidroxid de sodiu	440 kg.

Utilizări: alchilaminele sînt folosite ca produse intermediare în industria chimică, în industria coloranţilor, a acceleratorilor de vulcanizare, a insecticidelor, a detergenţilor de sinteză, ca agenţi pentru flotaţia minereurilor, ca inhibitori de coroziune şi ca solvenţi.

Instalaţiile de fabricare a alchilaminelor sînt astfel concepute încît prin variaţia condiţiilor de reacţie şi a materiilor prime, se pot produce toate alchilaminele uzual folosite, capacităţile de producţie ale noilor instalaţii variind de la 500 t la 2 500 t /an, costul lor mergînd de la 300 pînă la 450 dolari t/an.

Országos Műszaki Könyvtár TATABÁNYA

Începînd de la 1 ianuarie 1958, toate lucrările elaborate de către Direcţia Generală pentru Metrologie, Standarde şi Invenţii se vor difuza de către Editura de Stat pentru Imprimate şi Publicaţii (E.S.I.P.). Difuzarea se va face numai pe bază de abonamente anuale (plata abonamentelor reprezentînd suma depusă în cont). De reţinut că revista Standardizarea nu se mai difuzează şi de către organele difuzării presei, ca în anul 1957.

Dăm mai jos lista lucrărilor care se vor tipări şi difuza, specificîndu-se preţul abonamentului pe specific de lucrări şi pe sectoare de producţie.

ABONAMENT PE SECTOARE

Nr. crt.	Denumirea publicaţiei	Abonament general	A	B	C	D	F	G	H	K	L	M	N	P	R	S	T	U
1	Standarde de stat *)	800	75	100	100	75	100	100	100	100	75	75	75	75	75	75	75	100
2	Indicatoarele standardelor aprobate	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
3	Colecţii comentate de standarde	450	40	55	55	55	80	80	35	25	30	45	10	15	—	15	55	70
4	Descrieri de invenţii	100	5	10	15	10	15	5	5	10	15	10	—	10	—	—	5	15
5	Instrucţiunii de metrologie	150	10	10	25	10	25	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	25
6	Instrucţiuni de cazane	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	Extrase de tipuri	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	Broşuri tehnice de metrologie	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	Instrucţiuni, legi şi regulamente ale Oficiului de Stat pentru invenţii	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	Revista Standardizarea	54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	Revista de Metrologie	48	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Total	1840	205	250	270	215	290	260	215	210	195	205	160	200	150	165	210	285

*) Abonamentele pe grupe 75 lei

COMENZILE DE ABONAMENTE POT AVEA URMĂTOARELE FORMULĂRI:

1) . . . X abonamente generale la toate lucrările elaborate de către DGMSI (costul unui abonament 1840 lei).
2) . . . X abonamente generale la STAS-uri (a 800 lei), Y abonamente la indicatoare (a 75 lei), Z abonamente la colecţii de standarde comentate (a 450 lei) etc.
3) . . . X abonamente la lucrări din sectorul A (a 205 lei), Y abonamente la lucrări din sectorul B (a 250 lei), Z abonamente la lucrări din sectorul C (a 270 lei), A abonamente la rev. Standardizarea (a 54 lei) B abonamente la rev. Metrologia Aplicată (a 48 lei) etc.
4) . . . X abonamente la Descrieri de invenţii (a 100 lei).
5) . . . X abonamente la Instrucţiuni de metrologie (a 150 lei), Y abonamente la Extrase de tipuri (a 50 lei).

Modul de difuzare şi abonare este descris detaliat în revista „Standardizarea" nr. 8/1957, pag. 403.

Comenzile pentru abonamente prevăzute cu semnăturile celor care angajează valabil întreprinderea sau instituţia se vor trimite pe adresa: E.S.I.P., str. Elie Radu nr. 5, Bucureşti.

In nota de comandă se va specifica numărul contului întreprinderii la B.R.P.R. sau B.I. pentru a se putea introduce cererea de plată, cunoscînd că potrivit H.C.M. 1408/1952, abonamentele nu se pot efectua decît cu plata anticipată.

Totodată, la comenzi se va anexa şi adresa de acceptare a plăţii, care este necesară la bancă.

Pentru comenzile de valoare inferioară sumei de 250 lei pentru provincie şi 500 lei pentru capitală, se va vira acoperirea abonamentului în contul E.S.I.P. la B.R.P.R. (nr. 138159 D.O.B.) deoarece potrivit 265/949 nu pot fi introduse cereri de plată decît pentru sume superioare acestora.

Cererile de abonamente se primesc pînă la 15 decembrie 1957.

Cunoscînd că tirajele vor fi fixe, stabilite numai pe bază de comenzi, rugăm pe cei interesaţi să trimită la timp cererile de abonamente.

De asemenea veţi semnala în scris eventualele schimbări de adrese şi alte situaţii intervenite în cursul anului.

DIRECŢIA GENERALĂ PENTRU METROLOGIE, STANDARDE ŞI INVENŢII

EDITURA DE STAT PENTRU IMPRIMATE ŞI PUBLICAŢII

NOMOGRAMĂ PENTRU CALCULAREA CORECȚIEI CITIRII TERMOMETRELOR PENTRU PARTEA NEÎNCĂLZITĂ A COLOANEI CAPILARE DE MERCUR

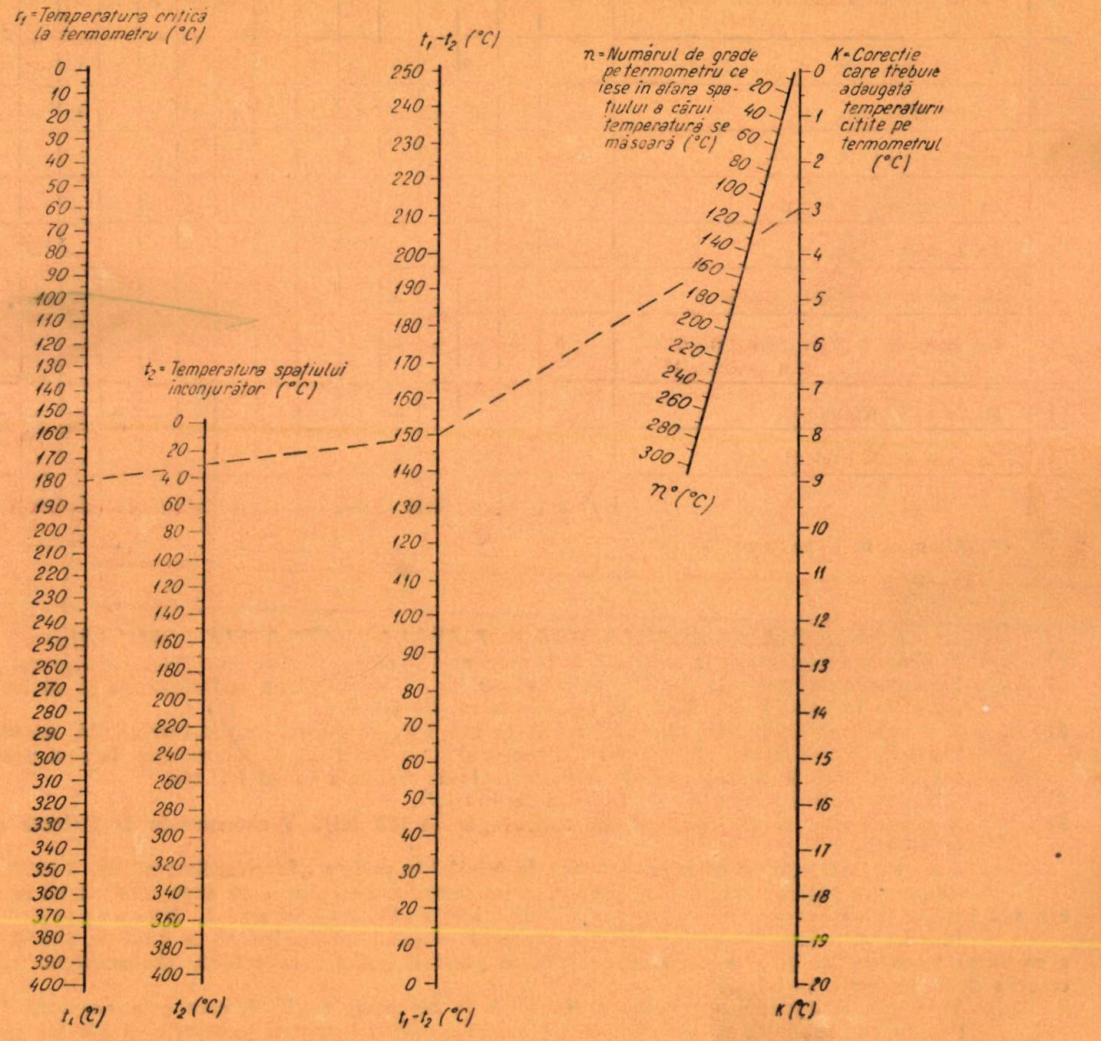
• Dr. O. Frehden și ing. Sara Heller

Formula de calcul:

$$K = \alpha\, n\, (t_1 - t_2)$$

în care:

K este corecția care trebuie adăugată temperaturii citite pe termometru (°C).
α — coeficientul de dilatare aparentă a mercurului în sticle = 0,00016.
N — numărul de grade ce iese în afara spațiului a cărui temperatură se măsoară (°C).
t_1 — temperatura critică la termometru (°C)
t_2 — temperatura spațiului înconjurător.



Exemplu;

La determinarea unui punct de fierbere sau de topire se citește pe termometru $t_1 = 180°C$. Temperatura spațiului înconjurător este $t_2 = 30°C$.
Lungimea firului de mercur care iese în afară este $n = 130°C$.
Se unește punctul 180 de pe scala t_1 cu punctul 30 de pe scala t_2, se citește pe scala $t_1 - t_2$ diferența de 150°C. In continuare se unește acest punct cu punctul 130 de pe scala n. Se citește pe scala K valoarea 3,1°C care reprezintă corecția.
Deci temperatura reală va fi:

$$180 + 3.1 = 183{,}1°C.$$

C. 1647 — Intreprinderea Poligr. nr. 3 — R.P.R.

Lei 5.

KAT

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

BIBLIOTECA CENTRALĂ A ACADEMIEI R.P.R. BUCUREŞTI

12

1957

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII Nr. 12 DECEMBRIE 1957

S U M A R

Pag.

***: Un jubileu glorios: un deceniu de la proclamarea Republicii Populare Romîne 743

V. Ionescu şi *N. Anghelescu*: Un nou procedeu de fabricaţie al tetraclorurii de carbon din metan şi clor 745

E. Ruckenstein: Despre cinetica dizolvării 749

E. Danciu şi *I. Ciută*: Studiul copolimerului anhidridă maleică-acetat de vinil, ca emulgator 753

N. Zorio şi *B. Calmanovici*: Utilizarea cărbunilor romînești ca materiale schimbătoare de ioni 760

S. Petraşcu, Al. Polizu şi *M. Baltac*: Petrochimia în serviciul protecţiei plantelor 763

S. A. Banciu: Studiu tehnico-economic asupra fabricării pămîntului decolorant din serpentine 768

LABORATOR

I. Atanasiu, A. Căluşaru şi *M. Popescu*: Dozarea nichelului în prezenţa cantităţilor mari de cupru 775

O. Frehden şi *A. Arsene*: Noi măsuri de protecţia muncii la manipularea acidului fluorhidric 777

C. Gheorghiu şi *E. Rădulescu*: Metodă gravimetrică pentru dozarea cantităţilor mici de fosfor 779

M. Ionescu şi *J. Brandsch*: O metodă avantajoasă pentru prepararea esterului hexanitric al sorbitei 781

R. Charles şi *R. Pîrvulescu*: Aditivi inhibitori de oxidare 781

CRONICĂ 782

DOCUMENTARE 783

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 788

RECENZII 791

INDEX ALFABETIC 793

INDICI TEHNICO-ECONOMICI 801

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, **ing. St. Lupan**, redactor responsabil adjunct, **ing. Edith Beral**, **prof. dr. ing. E. Bratu** — laureat al Premiului de Stat, **conf. I. Drimuş** — laureat al Premiului de Stat, **prof. dr. C. Liteanu**, **acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu** — laureat al Premiului de Stat, **prof. dr. I. V. Nicolescu**, **prof. dr. ing. Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. şi laureat al Premiului de Stat, **ing. Th. Sorin**, **prof. dr. ing. M. Zapan.**

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDON

СОДЕРЖАНИЕ

* * *: 10-летие существования Румынской Народной Республики 743

Г. Ионеску и Н. Анжелеску: Новый способ производства четыреххлористого углерода из метана и хлора 745

Э. Рукенштейн: К вопросу кинетики растворения 749

Е. Данчу и И. Чута: Исследование сополимера малеиновый ангидрид—винил-ацетат, как эмульгатора 753

Н. Зорио и Б. Калмановић: Применение румынских углей как ионообменных материалов 760

С. Петрашку, А. Полизу и Маргарета Бальтак: Петрохимия на защиту растений . . . 763

С. А. Банчу: Технико-экономическое исследование производства отбеливающей земли из серпентинов 768

ЛАБОРАТОРИЯ 775

ХРОНИКА 782

ДОКУМЕНТАЦИЯ 783

ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 788

РЕЦЕНИИ 791

АЛФАВИТНЙ УКАЗАТЕЛЬ 793

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ 801

SOMMAIRE

* * *: Le 10ième anniversaire de la proclamation de la République Populaire Roumaine. . . . 743

V. Ionescu et *N. Anghelescu*: Un nouveau procédé de fabrication du tétrachlorure de carbone à partir de méthane et de chlore 745

E. Ruckenstein: Sur la cinétique de dissolution 749

E. Danciu et *I. Ciută*: L'étude du copolimère anhydride maléique-acétate de vinyl comme agent d'émulsion 753

N. Zorio et *B. Calmanovici*: L'utilisation des charbons roumains comme échangeurs d'ions 760

S. Petrașcu, Al. Polizu et *M. Baltac*: La pétrochimie au service de la protection des plantes. . 763

S. A. Banciu: Étude techniquo-économique de la fabrication d'agents décolorants à partir des serpentines 768

LABORATOIRE

I. Atanasiu, M. Popescu et *A. Căluşaru*: Le dosage du nickel en présence des grandes quantités de cuivre 775

O. Frehden et *A. Arsene*: Nouvelles mesures de protection dans la manipulation de l'acide fluorhydrique 777

C. Gheorghiu et *E. Rădulescu*: Une méthode gravimétrique pour le dosage des petites quantités de phosphore. 779

R. Charles et *R. Pîrvulescu*: Aditifs inhibiteurs d'oxidation 781

CRONIQUE 782

DOCUMENTATION 783

NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 788

RECENSIONS 791

INDEX ALFPHABÉTIQUE 793

INDEXES TECHNICO-ECONOMIQUES . . . 801

INHALTSVERZEICHNIS

* * *: Der 10te Jahrestag der Proklamation der Rumänischen Volksrepublik. 743

V. Ionescu und *N. Anghelescu*: Ein neues Herstellungsverfahren für Kohlentetrachlorid aus Methan und Chlor 745

E. Ruckenstein: Über die Lösungskinetik . . . 749

E. Danciu und *I. Ciută*: Das Studium des Kopolimers Maleinanhydrid-Vinylacetat als Emulgierungsmittel 753

N. Zorio und *B. Calmanovici*: Die Verwendung von inländischen Kohlenarten als Ionenaustauscher 760

S. Petrașcu, Al. Polizu und *M. Baltac*: Die Petrochemie im Dienste des Pflanzenschutzes. . . 763

S. A. Banciu: Technisch-ökonomisches Studium der Herstellung von Bleicherden aus Serpentin 768

LABORATORIUM

I. Atanasiu, M. Popescu und *A. Căluşaru*: Bestimmung von Nickel in Gegenwart grosser Mengen Kupfer 775

O. Frehden und *A. Arsene*: Neue Arbeitsschutzmassnahmen beim Manipulieren von Fluorwasserstoff 777

C. Gheorghiu und *E. Rădulescu*: Eine gravimetrische Methode zur Bestimmung von kleinen Mengen Phosphor 779

R. Charles und *R. Pîrvulescu*: Zusätze mit oxydationsinhibitorischer Wirkung 781

CHRONIK 782

DOKUMENTATION 783

WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT . . . 788

REZENSIONEN 791

ALPHABETISCHES VERZEICHNIS 793

TECHNISCH-OEKONOMISCHE KENNZIFFERN 801

SUMMARY

* * *: The 10th anniversary of the proclamation of the Roumanian People's Republic 743

V. Ionescu and *A. Anghelescu*: A new process for the manufacture of carbon tetrachloride from methan and chlorine 745

E. Ruckenstein: On the dissolution kinetics . . 749

E. Danciu an *I. Ciută*: The study of the copolimer maleic anhydride-vinyl acetate as emulsifying agent 753

N. Zorio and *B. Calmanovici*: Use of indigenous coal as ion exchange material 760

S. Petrașcu, Al. Polizu and *M. Baltac*: The petroleum chemistry in the service of plant protection 763

S. A. Banciu: Technical-economical study of the manufacture of discolouring agents from serpentines 768

LABORATORY

I. Atanasiu, M. Popescu and *A. Căluşaru*: Determination of nickel in presence of great amounts of copper 775

O. Frehden and *A. Arsene*: New labour protection measures in the manipulating of fluorhydric acid 777

C. Gheorghiu and *E. Rădulescu*: Gravimetric method for the determination of small amounts of phosphorus 779

R. Charles and *R. Pîrvulescu*: Oxidation inhibiting additives 781

CHRONICAL. 782

DOCUMENTATION 783

ECONOMIC AND INDUSTRIAL WORLD REPORTS 788

REVIEWS 791

ALPHABETICAL INDEX 793

TECHNICAL-ECONOMICAL INDEXES . . . 801

В. Ионеску и Н. Анжелеску. **Новый способ производства четыреххлористого углерода из метана и хлора.**

Авторы вкратце описывают новый промышленный способ производства четыреххлористого углерода, освоенный румынской промышленностью.

Этим способом можно приготовить все хлорированные производные метана. В определенных условиях, помимо четыреххлорзамещенных производных, можно получить как основной продукт тетрахлорэтилен.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
661.723.24;547.412.133

Э. Рукенштейн: **К вопросу кинетики растворения.**

В этой работе исследуется кинетика растворения твердого тела в жидкости (в сосуде с мешалкой) в случае турбулентного режима. Применяются два пути получения выражения для коэффициента массоотдачи. Один из них аналогичен методу использованному автором для нахождения выражения для коэффициента теплопередачи, другой основан на модели непрерывного обновления твердой поверхности. Статья содержит также замечания по коэффициенту теплопередачи в трубах с очень большими числами Прандтля, основанные на обновлении твердой поверхности.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
532.73:536.24

Е. Данчу и И. Чута. **Исследование сополимера малеиновый ангидрид-винилацетат, как эмульгатора.**

Цель предпринятого исследования—определить условия концентрации и pH при различных объемных соотношениях между дисперсной фазой (бензол) и дисперсной средой (вода), в которой эмульгирующее действие сополимера малеиновый ангидрид-винилацетат (превращенного в аналогичный сополимер с оксикислотной характеристикой) является оптимальным при данных условиях перемешивания.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
679.568.2:679.574.126

Н. Зорио и Б. Калманович. **Применение румынских углей как ионообменных материалов.**

Среди ионообменных материалов, используемых для очистки воды, весьма широко применяются некоторые сорта сырого и сульфонированного каменного угля, благодаря их низкой себестоймости и практически неограниченной возможности замещения потерь материалов в установках. Среди испытанных материалов природный уголь ив Капень, Илиень и Выргич обладает ионообменными свойствами и применяется на промышленных установках. Помимо этого, сульфонированный уголь используется для очистки соков в сахарной промышленности.

Revista de Chimie, VIII, (1257) nr. 12 (decembrie)
661.183.28

С. Патрашку, А. Полизу и Маргарета Бальтак: **Петрохимия на защиту растений.**

Авторы подвергают рассмотрению различные виды применения в дальнейшем нефтяных компонентов в области защиты растений. Достижения в данной области на основе работ проведенных до сих пор в РНР, создают предпосылки для применения в широком маштабе нефтяных продуктов.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
665.5 : 632.95

С. А. Банчу. **Технико-экономическое исследование получения отбеливающих земель из серпентинов.**

Рекомендуется производство отбеливающей земли из серпентинов путем их комплексного использования химическим и электрохимическим способом для удовлетворения внутреннего потребления, а также для экспорта. В условиях комплексного использования серпентинов получается также ряд других полезных продуктов: окись магния, SO_2 (7%), хлористый водород, технический кислород, электрохимический водород, железо - никелевый шлам. Отмечается также возможность производства магния, необходимого для получения легких сплавов.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
553.543:66

И. Атанасиу, М. Попеску и А. Калушару. **Определение никеля в присутствии больших количеств меди.**

При наличии значительных количеств меди полярографическое определение никеля является возможным после предварительного электрогравиметрического отделения меди.

Приготовление растворов с точно известной концентрацией никеля может быть выполнено в случае определения никеля при наличии значительных количеств меди растворением электролитных отложений металлического никеля на медных катодах, а в общих условиях—на платиновых катодах.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
546.74:545.33

К. Георгу и Е. Радулеску: **Гравиметрический метод определения малых количеств фосфора.**

Авторы предлагают метод определения фосфора, основанный на определении молибдена из фосфомолибдата аммония как комплексное соединение

$$[MoS_4]\ [Cr(NH_3)_5Cl]$$

Этот метод имеет ряд преимуществ над другими методами: а) скоростность, б) точность и в) возможность определения малых количеств фосфора макрогравиметрическим способом.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
546.18:546.77:545.1

V. Ionescu et N. Anghelescu: **Un nouveau procédé de fabrication du tetrachlorure de carbone à partir de méthane et de chlore.**

Les auteurs décrivent un nouveau procédé industriel de fabrication du tetrachlorure de carbone, qui fonctionne à présent dans la R.P.R.

Il este possible de préparer tous les produits chlorés du méthane par ce procédé ; dans certaines conditions, à part les quatre dérivés chlorés, on peut obtenir la tetrachloréthylène comme produit principal.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
661.723.24 ; 547.412.133

E. Ruckenstein: **Sur la cinétique de dissolution.**

L'auteur examine la cinétique de disolution d'un solide dans un liquide (mélangé avec un agitateur) dans le cas d'un régime turbulent. On utilise deux voies pour obtenir une relation pour le coefficient de transport. L'une est analogue à celle utilisée par l'auteur pour l'obtention d'une relation pour le coefficcient de transmission de la chaleur et l'autre se fonde sur le modèle du renouvellement continu de la surface solide. L'article contient aussi des observations sur le coefficient de transmission de la chaleur dans les tuyaux, dans les cas des numéros Prandtl très hauts, faites à l'aide du modèle de renouvellement de la surface solide mentionné.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
532.73;536.24

E. Danciu et I. Ciută: **L'étude du copolimère anhydride maléique acétate de vinyl comme agent d'émulsion.**

L'étude éxperimentelle a comme but de trouver les conditions de concentration et de *p*H à divers rapports volumétriques entre la phase de dispersion (benzol) et le médium de dispersion (eau), dans lesquelles l'action d'émulsion du copolimère anhydride maléique — acétate de vinyl (transformé dans un copolimère analogue avec un copolimère oxy-acidique) devient optime dans les conditions de mélange données.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
679.568.2:679.574.126

N. Zorio et B. Calmanovici: **L'utilisation des charbons roumains comme échangeurs d'ions.**

Parmi les échangeurs d'ions utilisés pour l'épuration des eaux, certains charbons de terre ou charbons sulphonés ont trouvé de larges applications à raison de leur prix abaissé et de la possibilité pratiquement illimitée de suppléer les pertes de matériaux dans les installations. Les charbons de Căpeni, Ilieni et Virghici ont montré des propriétés d'échangeurs d'ions et ont été utilisés à l'échelle industrielle. Aussi, les charbons sulphonés sont utilisés pour la purification des jus dans la sucrerie.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
661.188.28

S. Petrașcu, Al. Polizu et M. Baltac: **La pétrochimie au service de la protection des plantes.**

On présente les divers applications des composents du pétrole, ainsi que les possibilitées d'utilisation pour la protection des plantes. Les résultats obtenus dans la R.P.R., indiquent un élargissement possible des utilisations de ces produits pétrolifères.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
665.3:632.95

A. S. Banciu: **Étude technico-économique de la fabrication d'agents décolorants à partir des serpentines.**

La fabrication des agents décolorants par l'utilisation complèxe des serpentines par voie chimique ou électrochimique est recommandée pour couvrir les nécessités de la consommation interne, ainsi que pour créer des disponibilités d'export. On peut aussi obtenir dans ce cas d'autres produits d'importance pour l'économie nationale : oxyde de magnésium, SO_2 (7%), acide chlorhydrique gaseux, oxygène technique, hydrogène électrochimique, boue de fer-nickel. On entrevoit la possibilité de fabriquer le magnésium métallique nécessaire pour les alliages légers.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
553.543:66

I. Atanasiu, M. Popescu et A. Căluşaru: **Le dosage du nickel en présence des grandes quantités de cuivre.**

Le nickel peut être dosé par voie polarographique en présence des grandes quantités de cuivre, après la séparation électrogravimétrique préalable du cuivre.

Les solutions avec une concentration exactement connue de nickel peuvent être préparées par dissolution des dépôts électrolitiques de nickel métallique sur des catodes de cuivre et généralement sur des catodes de platine.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
546.74:545.33

C. Gheorghiu et E. Rădulescu: **Une méthode gravimétrique pour le dosage des petites quantités de phosphore.**

Dans cet article on présente une méthode pour le dosage du phosphore à partir de la détermination du molybdène du phosphomolybdate d'ammonium sous forme du complexe :

$$[MoS_4]\,[Cr(NH_3)_5Cl].$$

Cette méthode présente l'avantage de rapidité, precision et permet le dosage microgravimetrique des petites quantités de phosphore.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
546.18:546.77.:545.1

V. Ionescu und N. Anghelescu : **Ein neues Herstellungsverfahren für Kohlentetrachlorid aus Methan und Chlor.**

Die Verfasser beschreiben kurz ein neues Verfahren zur Herstellung von Kohlentetrachlorid, welches schon in einer Anlage verwirklicht wurde. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung aller chlorierten Produkte des Methans ; unter speziellen Bedingungen, kann ausser den vier Chlorierungsprodukten auch Tetrachloräthylen als Hauptprodukt erhalten werden.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
661.723.24 ;547.412.133

E. Ruckenstein: **Über die Lösungskinetik.**

In diesem Artikel wird die Lösungskinetik eines festen Körpers in einer Flüssigkeit (die mit einem Rührer gemischt wird) im Falle von Turbulenzregim, untersucht. Der Verfasser gebraucht zwei Methoden um die Stoffübergangszahl zu formulieren u. z :

a) eine Methode die derjenigen für die Beziehung der Wärmeüberganszahl gleichkommt und *b*) die zweite Methode die auf die kontinuierliche Erneuerung der Oberflächeschicht beruht.

Der Artikel enthält auch Bemerkungen über die Wärmeübergangszahl in Rohren, bei grossen Prandtl-Kennzahlen, die auf Grund der zweiten, oben angegebenen Methode bestehen.

Revista de Chimie, VIII, (1947) nr. 12 (decembrie)
532.73:536.24

E. Danciu und I. Ciută : **Das Studium des Kopolimers Maleinanhydrid-Vinylacetat als Emulgierungsmittel.**

Das experimentelle Studium der Autoren verfolgte die Bestimmung der Konzentrations- und *p*H-Bedingungen bei verschiedenen Volumenverhältnissen zwischen der Dispersionsphase (Benzol) und dem Dispersionsmedium (Wasser), unter denen der optimale Emulgierungseffekt des Kopolimers Maleinanhydrid-Vinylacetat (in ein ähnliches Kopolimer mit oxysaurem Charakter umgesetzt) unter den gegebenen Rührbedingungen erzielt wird.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
679.568.2:679 574.126

N. Zorio und B. Calmanovici: **Die Verwendung von inländischen Kohlenarten als Ionenaustauscher.**

Einige Erdkohlenarten oder sulphonierte Kohlen haben sich als Ionenaustauscher in der Wasserreinigung gut bewiesen und haben grosse Anwendung gefunden auf Grund zwei ihrer wichtigen Vorteile : der niedrige Preis und die praktisch unbegrenzte Möglichkeit, eventuelle Verluste von Materialien in der Anlage zu ersetzen. Die natürliche Kohlen von Căpeni, Ilieni und Vîrghici zeigten Ionenaustauscheigenschaften und wurden in industriellen Anlagen verwendet. Die sulphonierten Kohlen fanden praktische Anwendung bei der Reinigung der Lösungen in der Zuckerindustrie.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
661.183.28

S. Petrăşcu, A. Polizu und M. Baltac: **Die Petrochemie im Dienste des Pflanzenschutzes.**

Die Verfasser geben einen Überblick der verschiedenen Anwendungen der Erdölkomponenten sowie der zukünftigen Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiete des Pflanzenschutzes. Die bisher erzielten Ergebnisse auf diesem Gebiete in der R.V.R. deuten auf eine Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten der Erdölprodukte hin.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
665.5:632.95

A. S. Banciu: **Technisch-ökonomisches Studium der Herstellung von Bleicherden aus Serpentin.**

Die Herstellung von Bleicherde durch komplexe Verwertung der Serpentine auf chemischem oder elektrochemischem Wege wird vorgeschlagen um den Innenbedarf zu decken und auch Exportmöglichkeiten zu schaffen. Durch eine Verwertung dieser Art können auch andere wirtschaftlich nützliche Produkte erhalten werden u.z. : Magnesiumoxyd, Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, technischer Sauerstoff, elektrochemischer Wasserstoff, Eisen-Nickel Schlamm. Es wird auch die Herstellung von metallischem Magnesium für leichte Legierungen ermöglicht.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
553.543:66

I. Atanasiu, M. Popescu und A. Călușaru: **Bestimmung von Nickel in Gegenwart grosser Mengen Kupfer.**

Nickel kann polarographisch in Gegenwart grosser Mengen Kupfer bestimmt werden, nachdem das Kupfer vorher auf elektrogravimetrischem Wege abgeschieden wird.

Die Lösungen mit genauer Nickelkonzentration werden durch Lösen der elektrolytischen Niederschläge von metalischem Nickel auf Kupfer- oder allgemein auf Platinkatoden hergestellt.

Revista de Chimie. VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
546 74:545.33

C. Gheorghiu und E. Rădulescu: **Eine gravimetrische Methode zur Bestimmung von kleinen Mengen Phosphor.**

Die Verfasser beschreiben eine Bestimmungsmethode für Phosphor, die auf die Bestimmung von Molybdän aus Phosphorammoniummolybdat als komplexe Verbindung

$$[MoS_4]\ [Cr\ (NH_3)_5Cl]$$

beruht.

Die Methode hat den Vorteil der Schnelligkeit und Präzision den anderen Methoden gegenüber und ermöglicht eine makrogravimetrische Bestimmung kleiner Mengen Phosphor.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
547.18.546.77.:545.1

V. Ionescu and N. Anghelescu: **A new process for the manufacture of carbon tetrachloride from methan and chlorine.**

The authors describe shortly a new industrlal process for the manufacture of carbon tetrachloride, which is actually applied in the R.P.R.. By this process, all chlorinated products of methan can be prepared. Under special conditions, tetrachlorethylene can be obtained as principal product.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
661.723.24;547.412.133

E. Ruckenstein: **On the dissolution kinetics.**

The author studied the dissolution kinetics of a solid in a liquid, mixed with a stirrer in the case of turbulent regime. Two ways of obtaining a formula for the mass transfer coefficient are pointed out: *a*) one analogous to the method used by the author for determining the heat transfer coefficient and: *b*) the other based on the continuous removal of the layer on the solid surface. The article contents also remarks upon the heat transfer coefficient in tubes of high Prandtl numbers on the basis of the continuous removal of the layer on the solid surface.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
532.73;536.24

E. Danciu and I. Ciută: **The study of the copolimer maleic anhydride-vinyl acetate as emulsifying agent.**

The experimental study intends to find the concentration and *p*H conditions at different volumetric correlations between the dispersed phase (benzol) and the dispersion medium (water), in which the emulsifying action of the copolimer maleic anhydride — vinyl acetate (transformed into an analogue copolimer with oxyacidic characteristics) becomes optimum under the given stirring conditions.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
679.568.2:679.574.126

N. Zorio and B. Calmanovici: **Use of indigenous coal as ion exchange materials.**

Some varieties of raw sulphonated coal are largely used as ion exchangers for water clearing, because of their low price and the practic illimited possibility to prevent material losses in the plant. The experimented natural coal of Căpeni, Ilieni and Virghici showed ion exchange properties and was used in industrial plants. The sulphonated coal finds also utilisation in the purification of the liquors in the sugar industry.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
661.183.28

S. Petraşcu, A. Polizu and M. Baltac; **The petroleum chemistry in the service of plant protection.**

A review of the various utilisation of the petroleum compounds is given and future utilisation possibilities in the field of plant protection are pointed out. The results obtained in the R.P.R. indicate an extension of the utilisation of petroleum products or plant protection.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
665.5:632.95

A. S. Banciu: **Technical-economical study of the manufacture of discolouring agents from serpentines.**

The manufacture of discolouring agents from serpentines by complex chemical or electrochemical utilisation of the last ones is recomended in order to cover internal consumption necessities and to create export disponibilities. By this mean of complex utilisation of serpentines, following useful products can also be obtained: magnesium oxide, SO_2(7 %), gaseous chlorhydric acid, technical oxygen, electrochemical hydrogen, iron-nickel slimes. It seemes possible to manufacture metallic magnesium amounts for light alloys.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
553.543:66

I. Atanasiu, M. Popescu and A. Căluşaru; **Determination of nickel in presence of great amounts of copper.**

In presence of great amounts of copper, nickel can be determinated polarographically after previous electrogravimetric separation of the copper.

The solutions with exactly known nickel concentration are prepared by disolving the electrolytic deposits of metallic nickel on copper catodes, in the case of nickel determination in presence of great amounts of copper, and generally on platine catodes.

Revsita de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
546.74:545.33

C. Gheorghiu and E. Rădulescu: **Gravimetric method for the determination of small amounts of phosphorus.**

The authors indicate a method of determination of phosphorus, based on the determination of molybdenum from the ammonium phosphomolibdate, in form of the complex combination:

$$[MoS_4]\ [Cr(NH_3)_5Cl]$$

This gravimetric determination method of phosphorus has the advantage of rapidity, precision upon the other methods and allows to determine small amounts of phosphorus macrogravimetrically.

Revista de Chimie, VIII, (1957) nr. 12 (decembrie)
546.18:546.77:545.1

CĂTRE CITITORII REVISTEI DE CHIMIE

COLECTIVUL redacțional al Revistei de Chimie, s-a străduit să prezinte cititorilor, realizările deosebite obținute în domeniul cercetării, al proiectării și al producției industriale în țara noastră și totodată să informeze asupra realizărilor tehnicii mondiale în ramurile de industrie chimică, care pot găsi ecou în preocupările noastre actuale și viitoare.

Revista de Chimie a evoluat de la stadiul de informare documentară, predominant inițial, la prezentarea cu precădere a realizărilor originale intervenite în găsirea soluțiilor optime tehnologice pentru problemele pe care partidul și guvernul le pun în fața industriei chimice.

Căutăm să oglindim în revistă mersul ascendent pe care întreaga noastră economie națională l-a căpătat în anii puterii populare, pe drumul construirii socialismului în țara noastră.

Ca dovadă a prețuirii pe care Revista de Chimie o are peste hotare sînt numeroasele recenzii asupra articolelor noastre, apărute în revistele tehnice de specialitate din străinătate și semnalizarea lor regulată în diverse publicații străine.

Pentru a fi ajutați în munca noastră redacțională, sîntem deosebit de interesați să fim informați asupra tuturor aplicațiilor survenite la locul de muncă, în urma publicării în revista noastră a unor materiale în directă legătură cu producția și rugăm pe cititorii și colaboratorii revistei să ne relateze asupra tuturor cazurilor concrete cunoscute.

Totodată, informăm pe cititorii noștri, că pentru a contribui la ridicarea profesională a cadrelor tehnice medii, pentru anul 1958 se studiază apariția unui supliment al Revistei de Chimie, unde vor fi date îndrumări tehnice, se va face schimb de experiență și se vor expune propuneri și rezultate în legătură cu ameliorarea proceselor tehnologice existente.

Deschidem coloanele acestui supliment cititorilor și colaboratorilor noștri din laboratoare și uzine, pentru a dezbate probleme „din producție pentru producție".

Könyvtár TULAJDONA

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VIII NR. 12 DECEMBRIE 1957

UN JUBILEU GLORIOS: UN DECENIU DE LA PROCLAMAREA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

Pe întreg cuprinsul patriei noastre, poporul muncitor sărbătoreşte cu entuziasm împlinirea a zece ani de la proclamarea Republicii Populare Romîne. În fiecare an, ziua de 30 Decembrie, ca de altfel toate sărbătorile poporului nostru, constituie un prilej de a trece în revistă victoriile şi realizările obţinute pe drumul construcţiei socialiste.

Marile prefaceri politice, economice şi sociale înfăptuite în aceşti zece ani au schimbat radical înfăţişarea patriei noastre, poziţia ei în lume, cum şi situaţia şi viaţa oamenilor muncii. Romînia a făcut un adevărat salt de la starea de adîncă înapoiere, de la o ţară aşa-zis „eminamente agrară", în care o ţintuise regimul burghezo-moşieresc, la ţara înfloritoare de astăzi, cu o industrie puternică şi o agricultură în plină dezvoltare. Victoria forţelor populare din Romînia a deschis calea construcţiei socialismului. Ca urmare a naţionalizării au fost create, în aceşti ani, ramuri industriale care nu au existat în vechea Romînie : utilaj petrolifer, minier, energetic, tractoare şi maşini agricole, industria chimică etc. Industria noastră socialistă produce astăzi cea mai mare parte a maşinilor şi a utilajului necesar economiei naţionale, toate sortimentele de maşini necesare agriculturii.

Pentru ritmul dezvoltării industriei noastre socialiste, este semnificativ faptul că în comparaţie cu anul 1939, producţia socotită pe cap de locuitor a crescut în 1956 la fontă de la 8,5 la peste 33 kg; la oţel de la circa 18 la 44 kg ; la energie electrică de la 72,4 la 280,4 kWh ; la gaz metan de la 19 la 283 m^3 ; la ciment de la 32,7 la 124,3 kg. Creşteri însemnate s-au realizat, de asemenea, la o serie de produse industriale de larg consum, produse textile, încălţăminte, produse alimentare.

Tot mai mulţi ţărani muncitori au intrat în gospodării colective, în întovărăşiri şi în cooperative agricole de producţie cu rentă. De la Congresul al II-lea al P.M.R. pînă la 30 iunie 1957, numărul de unităţi socialiste în agricultură a crescut cu peste 6 000, sectorul socialist cuprinzînd astăzi peste 42,2% din totalul suprafeţei agricole a ţării şi 37% din suprafaţa arabilă.

Înlocuirea sistemului de cote prin vînzări libere, achiziţii şi contractări a contribuit la dezvoltarea schimbului între oraş şi sat, baza economică a alianţei muncitoreşti-ţărăneşti. Întărirea continuă a alianţei de nezdruncinat dintre clasa muncitoare şi ţărănimea muncitoare — alianţă care constituie temelia orînduirii democrat populare — cum şi întărirea rolului conductor al clasei muncitoare în această alianţă, constituie chezăşia construcţiei victorioase a socialismului.

Un indiciu grăitor al creşterii nivelului de trai al oamenilor muncii în anii democraţiei populare este faptul că, în anul ce a trecut, vînzarea de mărfuri alimentare populaţiei — prin comerţul de stat şi cel cooperatist — a crescut faţă de 1956 de 2,2 ori, iar a mărfurilor textile şi a încălţămintei de 2,3 ori. Magazinele şi pieţele sînt mai bine aprovizionate decît în alţi ani.

Îmbunătăţirea condiţiilor de muncă şi de trai ale clasei muncitoare se află pe primul plan al preocupărilor partidului şi guvernului. Aplicarea sistemului îmbunătăţit de salarizare şi de normare a muncii care se desfăşoară, cum şi activa participare a masei largi a muncitorilor, a tehnicienilor şi a inginerilor au şi început să-şi arate roadele în numeroase întreprinderi, contribuind, atît la sporirea cîştigului muncitorilor, cît şi la creşterea rentabilităţii întreprinderilor.

În anii puterii populare, Republica Populară Romînă a obţinut mari succese în dezvoltarea culturii. Este edificator să arătăm că numărul elevilor din

învățămîntul de cultură generală a crescut de la 119 110 în 1938, la 418 249 în 1956. Arta, cultura, știința cunosc un avînt fără precedent în țara noastră. Poporul nostru, partidul și guvernul acordă o înaltă prețuire contribuției intelectualității la dezvoltarea patrimoniului culturii naționale, la înflorirea patriei. Succesele dobîndite peste hotare de către solii științei și ai artei românești umplu de mîndrie patriotică inima fiecărui om al muncii.

În ansamblul realizărilor regimului nostru democrat popular, un loc de frunte îl ocupă industria noastră chimică. Creație a anilor puterii populare, industria chimică valorifică astăzi bogățiile naturale ale patriei noastre, bogății care altădată erau exportate ca materii prime, la prețuri mici, pentru ca să se importe în schimb produse gata fabricate la prețuri foarte mari.

Astăzi, la zece ani de la proclamarea Republicii Populare Române, zeci de noi unități moderne, ale industriei chimice, ca de exemplu : Combinatul Chimic I. V. Stalin, Uzina de antibiotice Iași, Fabrica de negru de fum de la Copșa Mică, Uzina „Carbochim"-Cluj, „Argeșul"-Pitești etc. lucrează din plin, iar pe numeroase șantiere, în toate cele patru colțuri ale țării, se ridică vertiginos construcția altor numeroase unități moderne.

La Năvodari, Regiunea Constanța, lucrările avansează rapid pe șantierul fabricii de acid sulfuric și superfosfat, care are o capacitate de peste 100 de mii tone pe an îngrășăminte minerale și care va intra în funcțiune la începutul anului 1958. Pe șantierul fabricii de produse sodice de la Govora, ce va avea o capacitate de 150 de mii tone pe an, lucrările de construcție și cele de montaj se desfășoară în ritm accelerat. Această uzină proiectată în U.R.S.S. posedă instalații moderne de mare productivitate, complet automatizate, ele fiindu-ne furnizate tot de către marea noastră prietenă, Uniunea Sovietică. De asemenea, în Moldova, pe șantierul uzinei de îngrășăminte azotoase cu o capacitate finală de 250—300 de mii tone de îngrășăminte, uzină furnizată tot de Uniunea Sovietică, lucrările se desfășoară într-un ritm vertiginos.

Recent, s-a deschis șantierul Combinatului de cauciuc sintetic din Moldova, care va utiliza ca materie primă gaze petrolifere. Faptul că, în acest domeniu, vom primi sprijin tocmai de la industria sovietică este deosebit de favorabil, deoarece în materie de cauciuc sintetic industria sovietică a fost prima în lume care a pus la punct un procedeu industrial. Există, deci, o veche experiență care va trece și asupra noastră prin instalațiile ce ne vor fi furnizate. Unitatea va fi prevăzută cu utilajele cele mai moderne, va fi complet automatizată și va produce în etapă finală 500 de mii de tone cauciuc sintetic pe an, acoperindu-se din plin necesarul industriei noastre și creîndu-se chiar disponibilități pentru export.

În cuprinsul acestui an, s-a deschis la Piatra Neamț șantierul de fibre sintetice de tipul poliamidelor, cum și șantierul uzinelor de la Brăila pentru fabricarea celulozei pentru celofibră din stuf, cu o capacitate anuală de 50 de tone cu posibilitate de dublare la 100 de mii de tone pe an, care se construiesc în colaborare cu Republica Democrată Germană, cu Republica Cehoslovacă și cu Republica Populară Polonă.

Dezvoltarea atît de accelerată a industriei chimice, ca de altfel a întregii noastre industrii, n-ar fi fost cu putință fără colaborarea și fără ajutorul țărilor socialiste și, în primul rînd, al Uniunii Sovietice. De aceea, la cea de a 10-a aniversare a proclamării Republicii noastre dragi, gîndurile pline de recunoștință ale întregului nostru popor se îndreaptă către minunatul popor sovietic, către marea Uniune Sovietică, prietenul scump și de nădejde al patriei noastre.

Întărind zi de zi Republica Populară Română, poporul român își continuă neabătut opera sa constructivă și politica de pace. În rîndurile sale, inginerii, tehnicienii, muncitorii, întreg aparatul de lucrători din industria noastră chimică, își dăruiesc toate forțele lor construcției socialiste, dezvoltării și înfloririi industriei chimice, ramură importantă a industriei socialiste, convinși fiind că nu există în lume forță capabilă să ne abată de pe calea pe care am pornit de un deceniu, calea democrației populare și a socialismului, calea înfloririi patriei și a făuririi unei vieți luminoase și îmbelșugate a poporului.

La sărbătorirea jubileului proclamării republicii, întreg poporul urează într-un glas : „Să trăiască și să înflorească scumpa noastră patrie, REPUBLICA POPULARĂ ROMÎNĂ" !

UN NOU PROCEDEU INDUSTRIAL DE FABRICAȚIE A TETRACLORURII DE CARBON DIN METAN ȘI CLOR

Dr. V. Ionescu și ing. N. Anghelescu

ZĂCĂMINTELE de gaz metan, de o puritate unică în lume, din bazinul Transilvaniei, constituie rezerve de ordinul miliardelor de metri cubi, a căror chimizare se impune în ritmul ascendent de dezvoltare a industriei țării noastre, într-un mod cît mai rațional.

Pe de altă parte, clorul, ce se obține prin electroliza sării, care se găsește în cantități imense chiar în vecinătatea zăcămintelor de gaz metan, permite valorificarea cît mai economică a acestor două surse de materii prime.

Prin clorurarea gazului metan se obțin o serie de produse, dintre care tetraclorura de carbon, pe lîngă întrebuințarea cunoscută ca solvent neinflamabil și la aparate de stins incendiu, poate fi utilizată în ramuri noi de industrie cum ar fi industria extractivă a uleiurilor, grăsimilor, reacții de telomerizare, ca materie primă pentru fabricarea freonilor, etc.

Numeroase lucrări de specialitate în legătură cu fabricația tetraclorurii de carbon ne arată importanța ce o prezintă această problemă.

În general procedeele mai importante de obținere a tetraclorurii de carbon se pot reduce la două : fotochimic și termic. Procedeul fotochimic are o importanță minoră, folosindu-se în special la clorurarea produșilor inferiori cloruraţi.

Procedeul termic este în general cel mai răspîndit, lucrînd în absența catalizatorilor, a căror utilizare s-a dovedit că nu prezintă importanță.

Aplicația procedeului termic, a parcurs un drum greu, avînd de învins numeroase dificultăți, care treptat au fost înlăturate, în prezent fiind deschisă posibilitatea de a fabrica tetraclorura de carbon prin procedee foarte simple și susceptibile de noi perfecționări.

Greutățile de conducere a procesului de clorurare a metanului rezultă din reacția puternic exotermică ce are loc, cum și din formarea în aceste condiții a cărbunelui și a altor produse secundare, și mai ales a hexacloretanului, care fiind o substanță solidă, înfundă conductele și împiedică funcționarea continuă a instalației.

La o uzină din țara noastră, dintre cei patru cloroderivați posibili, s-a studiat în special obținerea tetraclorurii de carbon, care s-a fabricat în cantități mari.

Urmărindu-se realizarea unui procedeu modern de fabricație a tetraclorurii de carbon într-o instalație simplă cu un consum specific cît mai apropiat de cel teoretic, în ultimii 10 ani s-au experimentat și pus în funcțiune cîteva procedee de fabricație care diferă între ele principial prin diluantul întrebuințat. Felul cum au evoluat diferitele procedee tehnologice, va fi arătat pe scurt în cele ce urmează :

I. Pentru prima dată la noi în țară s-a încercat a se prepara tetraclorura de carbon printr-un

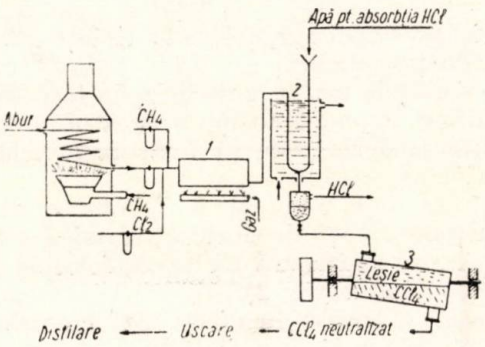


Fig. 1

procedeu foto-chimic care utiliza lămpi cu mercur.

Mai tîrziu, cînd s-a reluat acest studiu, din lipsa lămpilor cu mercur s-a experimentat și pus în funcțiune pe scară semiindustrială un procedeu de sinteză termică, folosind metan și clor în prezența vaporilor de apă supraîncălziți, ca diluant (fig. 1).

Instalația are ca parte principală cuptorul de reacție confecționat dintr-un tub de cuarț încălzit la circa 500°C, restul aparaturii fiind format din țevi de sticlă unde are loc absorbția acidului clorhidric și condensarea tetraclorurii de carbon. Produsele rezultate din reacție, acidul clorhidric în soluție și tetraclorura de carbon se separă într-un vas florentin prin diferență de densitate. Produsul clorurat brut, care conține mici cantități de acid clorhidric și clor, se neutralizează cu o soluție de hidroxid de sodiu într-un vas cu agitator, după care se usucă pe clorură de calciu. Produsul brut astfel neutralizat și uscat este supus la distilare într-o coloană de fier plumbuită, avînd ca umplutură inele de porțelan, spre a obține tetraclorura de carbon pură.

Dificultățile acestui procedeu constau în faptul că folosește tuburi de cuarț care nu se fabrică în țară, iar din cauza reacțiilor secundare care au loc, randamentul instalației este scăzut. Procedeul nu poate fi aplicat industrial din cauza aparaturii de cuarț și sticlă, care în acest

caz ar trebui confecționată de dimensiuni mari. Pe lîngă inconvenientele specificate, se adaugă greutatea de etanșare a instalației, care este confecționată în cea mai mare parte din sticlă

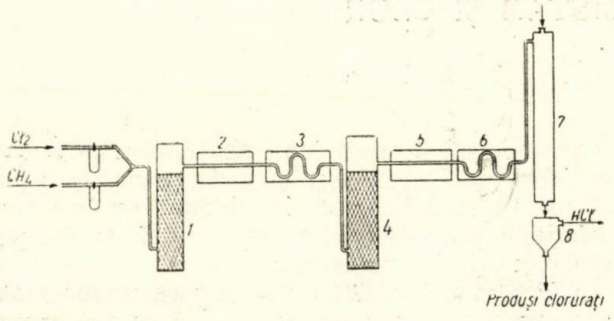


Fig. 2

și astfel nu se pot respecta cu strictețe măsurile de protecția muncii.

II. Cerințele mereu crescînde de tetraclorură de carbon impun înlocuirea acestui procedeu cu altul modern, care să înlăture deficiențele procedeului existent.

În 1952, după încercări de laborator, s-a pus în funcțiune o stație de clorurare termică a metanului, într-o aparatură metalică, folosind chiar clorul ca diluant (fig. 2).

Procedeul constă în efectuarea clorurării în două etape cu răcirea fluxului de gaze după fiecare reactor. Reactorul constă dintr-o țeavă de nichel cufundată în baie de plumb topit. În primul reactor se introduc opt volume de clor și un volum de metan, iar în reactorul al doilea intră gazele rezultate din primul reactor(tetraclorură de carbon,cantitatea echivalentă în acid clorhidric și excesul inițial de clor) la care se adaugă încă un volum de metan care consumă excesul de clor dat în primul reactor. Temperatura de reacție este menținută strict la 500°C în primul reactor și 480°C în al doilea.

Gazele finale rezultate sînt răcite și supuse unei spălări cu apă într-un turn de absorbție pentru condensarea produșilor clorurați și absorbția acidului clorhidric. Produsul clorurat brut se separă de acidul clorhidric prin diferență de densitate și se prelucrează mai departe după metodă cunoscută. Acidul clorhidric este ușor impurificat de clor. Efectuarea sintezei în exces de clor în prima fază, exces care este consumat practic total în a doua fază, face ca reacția luată în ansamblu să aibă loc în principiu fără exces de reactant sau circulație de substanțe străine. Reacția se face în absența catalizatorilor, produsul brut conținînd :

75% tetraclorură de carbon ;
20% percloretilenă ;
5% hexacloretan.

Instalația funcționează cu un randament de 85% în gaz metan, respectiv 80% față de clor.

III. După intrarea în producție a instalației de clorurarea metanului în două etape nu s-a considerat problema ca rezolvată în mod definitiv și pornind de la premisa de a îmbunătăți procedeele tehnologice existente cu altele perfecționate, în cursul anului 1956, s-a pus în funcțiune o nouă instalație pentru fabricarea tetraclorurii de carbon, care prezintă deosebite avantaje față de procedeele descrise mai sus.

Principial instalația funcționează folosind ca diluant o parte din gazele ieșite din reacție.

Trebuie menționat că un procedeu asemănător, folosind acidul clorhidric ca diluant a fost experimentat încă din 1950 în semiindustrial, dar din cauza dificultăților întîmpinate și mai ales a lipsei de aparatură rezistentă la coroziune la temperaturi ridicate față de clor și acidul clorhidric, procedeul a fost abandonat.

Între timp s-a experimentat și pus la punct o serie de rețete de cimenturi antiacide rezistente la temperaturi ridicate, din materialele care se găsesc în țară la un preț ușor accesibil.

Reluînd studiul preparării tetraclorurii de carbon, am fost influențați de următorul articol : „Încercări de mărirea concentrației în tetraclorură de carbon în produsele de clorurarea necatalitică a metanului" de H. Stegher, K. Marczewsca, E. Tresczcszanowics, în revista Przemysl Chemiczny, nr. 1, 1955, pe care-l vom expune sumar :

Autorii amintiți au cercetat metoda de clorurare necatalitică a metanului, într-un proces ciclic la temperatura de 390... 440°C, mărind concentrația în tetraclorură de carbon în produsele de sinteză pe calea unei clorurări suplimentare a unui amestec echivalent de vapori de diclormetan și cloroform (fig. 3).

Gazele reacționate părăsesc reactorul *1* și pătrund în coloana *2*, stropită cu soluție de

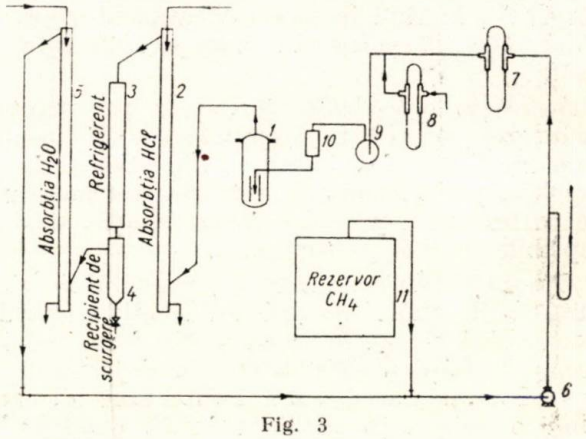


Fig. 3

hidroxid de sodiu de 10% și umplută cu vată de sticlă. Gazele epurate de acidul clorhidric trec în refrigerentul cu apă *3*, în care are loc condensarea produșilor clorurați. Gazele necondensate trec mai departe în coloana *5*, unde sînt uscate cu acid sulfuric de 95%. De aici pompa *6* le recirculă prin intermediul debitmetrului *7*, balonului *9* și amestecătorului 10, pînă la

reactor. Metanul proaspăt este aspirat automat din rezervorul *11*, înaintea pompei *6* în cantitatea corespunzătoare produselor condensate. Clorul

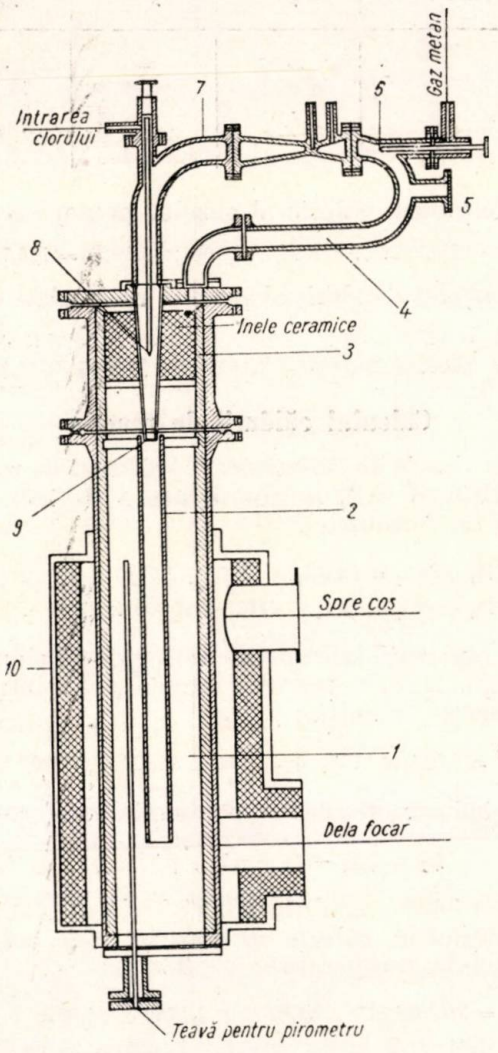


Fig. 4

este adus prin debimetrul *8*, înaintea balonului *9* în curentul de gaze recirculate de diclormetan și cloroform.

Rezultate optime se obțin lucrînd la 435°C cînd se obține o concentrație în volume de tetraclorură de carbon de 65%.

În cele ce urmează redăm pe scurt noul procedeu industrial de fabricație a tetraclorurii de carbon, pus în funcțiune de noi și care funcționează în prezent în țară.

Procedeul constă în a duce la temperatura de reacție materia primă gazoasă de metan și clor și de a menține reacția puternic exotermică la temperatura constantă (optimă).

Partea principală a instalației o constituie vasul de clorurare de formă cilindrică *I*, confecționat din fontă și căptușit cu un strat de ciment antiacid pe bază de cuarț fin măcinat, străbătut de un tub *2* prin care se aduce amestecul de gaze în zona de reacție (fig. 4).

O parte din gazele reacționate trec prin conducta *5* la prelucrare, iar o parte sînt reluate pentru recirculare prin tubul *7* de către ejectorul *8*. Pe parcurs aceste gaze au fost amestecate cu metanul, cu ajutorul ejectorului *6*.

Clorul și amestecul de gaze ce vin prin tubul *7* sînt omogenizate cu ejectorul *8*, mai înainte de a trece prin tubul *2*.

O a treia omogenizare parțială între gazele trecute spre tubul *2* și cele de reacție este efectuată de ejectorul *9*.

Reactorul este prevăzut cu o teacă de nichel unde se introduc două termoelemente, unul la mijloc și altul la partea de jos, pentru măsurarea temperaturii de reacție, care se urmărește să se mențină între 380...400°C.

Pentru încălzirea inițială, reactorul este prevăzut cu o manta de încălzire *10*, cu gaze de ardere, rezultate din arderea metanului într-o sobă.

Prelucrarea produselor de reacție (fig. 5) se face în modul următor:

Gazele ieșite din reactorul *1* trec la turnul de absorbție *2* pentru acid clorhidric și condensarea produșilor clorurați. Turnul de absorbție (fallfilm) este format dintr-o țeavă de sticlă prevăzută cu un tub de grafit filetat, răcit în interior cu apă. Gazele reziduale de la turnul de absorbție trec la un scruber plin cu inele Raschig *3*. Gazele reziduale din scruber sînt trimise direct în atmosferă. Amestecul de produși clorurați și soluția de acid clorhidric se

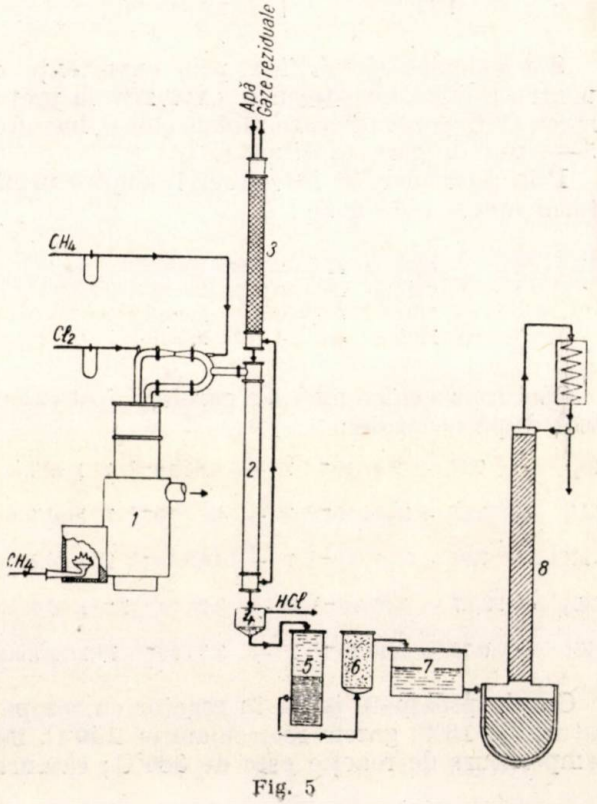


Fig. 5

colectează într-un vas florentin *4*, unde se separă prin diferență de densitate în mod continuu.

Produșii cloruraţi ce conţin cantităţi mici de acid clorhidric se neutralizează cu leşie de sodă caustică în neutralizatorul *5*, se usucă cu hidroxid de sodiu solid în uscătorul *6*, se depozitează în vasul *7*, apoi se distilă în coloana 8.

Produsul brut conţine cantităţi mici de fosgen, ce fac ca tetraclorura de carbon să nu poată fi întrebuinţată la fabricile de medicamente. De aceea se adaugă benzidină în vasul de depozit înainte de distilare, pentru a neutraliza urmele de fosgen.

Pentru a evita pompa, monte-jusuri sau alte mijloace de manipulare a produselor, aparatele instalate sînt aşezate în cascadă, aşa că operaţiile de neutralizare, uscare, depozitare etc., se fac în mod continuu fără a fi necesar personal în plus.

Bilanţul de materiale şi bilanţul termic

Cantităţile de gaze intrate şi ieşite din reacţie făcînd abstracţie de cantităţile mici de carbon şi produşi superiori cloruraţi raportate la 1 kmol Cl_2 sînt următoarele :

Intrat		Ieşit
Gaze kmol		Gaze kmol
Cl_2	1	—
CH_4	0,2627	0,0045
$CHCl_3$	—	0,0340
CCl_4	—	0,2242
HCl	—	1,0000

S-a calculat şi verificat prin experienţe că pentru a evita amestecurile explozive la prepararea CCl_4, pentru fiecare mol de clor se introduc 5—6 mol de gaze ca diluant.

Prin recirculare se introduce în cuptor următorul amestec de gaze :

CH_4 = 0,0200 kmoli
$CHCl_3$ = 0,1410 kmoli
CCl_4 = 0,9369 kmoli
HCl = 4,1671 kmoli

Căldura specifică medie a gazelor a fost calculată după ecuaţiile :

$Cl_2 = 7{,}58 + 2{,}42.10^{-3}\,T - 9{,}65.10^{-7}\,T^2$ kcal/kmol

$CH_4 = 3{,}38 + 18{,}04.10^{-3}\,T - 43\,.\,10^{-7}\,T^2$ kcal/kmol

$CHCl_3 = 7{,}05 + 35{,}6\,.\,10^{-3}\,T - 216{,}8.10^{-7}\,T^2$ kcal/kmol

$CCl_4 = 22{,}67 + 3{,}27.10^{-3}\,T - 3{,}26.10^{+5}T^{-2}$ kcal/kmol

$HCl = 6{,}73 + 0{,}43.10^{-3}\,T + 3{,}7\,.\,10^{-7}\,T^2$ kcal/kmol

Gazele proaspete intră în reactor cu temperatura de 18°C, gazele recirculate cu 140°C, iar temperatura de reacţie este de 380°C; căldura specifică molară la aceste temperaturi este dată în tabela următoare :

Gaze	$C_p^{18°C}$	$C_p^{140°C}$	$C_p^{380°C}$
Cl_2	0,2025	—	—
CH_4	8,2655	10,0970	13,3266
$CHCl_3$	—	18,0549	21,0523
CCl_4	—	22,1093	24,0408
HCl	—	6,9706	7,1685

Conţinutul caloric al gazelor proaspete este :

$$Q_1 = 18(0{,}2627 \times 8{,}2655 + 1{,}000 \times 8{,}2025) = 186{,}73 \text{ kcal.}$$

Conţinutul caloric al gazelor recirculate este :

$$Q_2 = 140(0{,}0200 \times 10{,}0970 + 0{,}1410 \times 18{,}0549 + 0{,}9369 \times 22{,}1092 + 4{,}1671 \times 6{,}9706) = 7351{,}25 \text{ kcal}$$

Calculul căldurii de reacţie

Din datele de literatură [2] căldura de reacţie a $CHCl_3$ şi CCl_4 la temperatura de 18°C este dată de formulele :

$$CH_4 + 3Cl_2 = CHCl_3 + 3HCl + 71540 \text{ kcal}$$
$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl + 95900 \text{ kcal,}$$

care raportate la cantitatea de produşi cloruraţi corespunzătoare pentru 1 kmol de clor introdus în reacţie, rezultă :

$$Q_3^{18°C} = 0{,}034 \times 71540 + 0{,}2242 \times 95900 = 23933{,}14 \text{ kcal}$$

şi făcînd corecţia de temperatură după formula :

$$Q_T = Q_{291} - Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3$$

pentru 380°C se obţin 23291,38 kcal.

Conţinutul caloric al gazelor care ies din reactor la temperatura de 380°C :

$$Q_4 = 380\,(0{,}0245 \times 13{,}3266 + 0{,}1750 \times 21{,}0523 + 1{,}1611 \times 24{,}0408 + 5{,}1671 \times 7{,}1685) = 26206{,}55 \text{ kcal.}$$

Cantităţile de căldură intrate şi ieşite din reacţie se totalizează în următorul bilanţ termic :

Proveniența	Simbol	kcal			
		Intrat	%	Iesit	%
Cu gaze proaspete	Q_1	186,73	0,61	—	—
Cu gaze recirculate	Q_2	7351,25	23,84	—	—
Căldura de reacţie	Q_3	23291,38	75,55	—	—
Gaze ieşite din reactor	Q_4	—	—	26206,55	85
Pierderi	Q_5	—	—	4622,81	15
Total . . .		30829,36	—	30829,36	—

Cantitatea de 4622,81 kcal (15 %) ce reprezintă pierderile prin pereţi este dată reactorului prin încălz irea lui din exterior.

Gaz ele reziduale sînt formate numai din metan. Din cantitatea totală de metan introdusă în reacţie se pierde sub formă de gaze reziduale 1,5 — 2,5 %.

Avantajele procedeului actual :

— Vasul de clorurare este confecționat din materiale uzuale care se pot procura ușor față de procedeul cu vapori de apă, ce folosea tuburi de cuarț aduse din import sau de procedeul de cloruare în două etape, unde reactorul este confecționat din nichel, material față de care sîntem deficitari. Căptușala vasului de clorurare după un an de zile de funcționare s-a comportat în bune condiții, fără fisuri sau coroziuni. Clorul introdus în reacție este consumat integral, deci acidul clorhidric rezultat din reacție nu conține clor liber.

— Temperatură de reacție coborîtă (380°C... 400°C), deci posibilitatea de cracare a gazelor este mult redusă.

— Intervalul de temperatură la care are loc reacția de clorurare în condiții satisfăcătoare este mult mai larg (380 . . . 400°C).

— Menținerea temperaturii de reacție se face prin variația debitului și temperaturii gazelor recirculate.

— Nu se introduc ca diluant substanțe străine în instalație.

— Diluantul este introdus în reactor fără aparatură specială, ci numai prin presiunea clorului.

— Cantitatea de diluant se reglează prin presiunea clorului și este proporțională cu această presiune, deci este exclus pericolul de explozie.

— Produsul clorurat fiind lipsit de clor, neutralizarea și uscarea se fac cu hidroxid de sodiu solid, deci consumul specific de hidroxid de sodiu este mult micșorat, simplificînd în acest fel și aparatura.

— Randamentul instalației în produși cloruranți este de circa 95% față de clor, deci cu mult superior procedeelor anterioare.

— Capacitatea de producție a reactorului raportată la un metru cub în timp de 24 ore, este de 2 500 — 2 800 kg, în cazul cînd se urmărește prepararea tetraclorurii de carbon.

Trebuie făcută următoarea specificație :

1. Cu acest procedeu se pot prepara toți produșii cloruranți ai metanului după necesitate. Trebuie ținut seama că pentru obținerea produșilor inferior cloruranți, instalația trebuie completată cu o mașină frigorifică de —40 . . . —50°C, iar în cazul cînd clorura de metil nu ar avea utilizări imediate, se poate introduce în circuit.

2. Cu actuala instalație noi am preparat și separat în bune condiții cantități egale de cloroform și tetraclorură de carbon (circa 45% din fiecare).

3. Cu acest procedeu, în anumite condiții, pe lîngă cei patru cloroderivați se poate obține ca produs principal tetracloretilena, care are deosebite proprietăți și cîștigă întîietate față de alți solvenți.

Bibliografie

1. Stegher H., Marczewsca K. și Tresczczszanowicz E., *Incercări de mărirea concentrației în tetraclorură de carbon în produsele de clorurare necatalitică a metanului.* Przemysl Chemiczny, nr. 1. 1955.
2. Zanetti F. și Cevidalli G. *Un tip de cuptor pentru clorurarea metanului.* La revista dei Combustibili, 1953.
3. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 1953.
4. Ionescu V., *Prepararea derivaților cloruranți ai metanului.* Revista de Chimie, nr. 7—8,1953.

CU PRIVIRE LA CINETICA DIZOLVĂRII

E. Ruckenstein

În această lucrare, vom analiza, pentru cazul regimului turbulent, cinetica dizolvării unui solid într-un lichid amestecat cu ajutorul unui agitator. Cinetica acestui proces a fost cercetată de către Nernst și Brunner [1], [2], care pentru a o explica, consideră că viteza de dizolvare N este determinată de viteza de transport prin difuziune moleculară printr-un strat subțire de lichid, din vecinătatea suprafeței solide. Ei obțin pentru numărul de moli care se dizolvă pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp, expresia :

$$N = \frac{D}{\delta}(C_s - C), \qquad (1)$$

în care :

D este coeficientul de difuziune moleculară ;
δ — grosimea filmului ;
C_s — concentrația molară în lichid a dizolvatului la suprafața solidă ;
C — concentrația dizolvatului în masa lichidului.

Despre concentrația C_s se presupune în mod obișnuit că corespunde saturației. În teoria lui Nernst și Brunner rămîne ca grosimea δ a filmului să fie determinată pe cale experimentală. Ne propunem să stabilim, în cele ce urmează, o expresie teoretică pentru N, în care să nu apară mărimi care trebuie să fie determinate pe cale experimentală.

Sînt posibile două căi pentru soluționarea acestei probleme. O primă cale, analoagă aceleea pe care am urmat-o într-o lucrare [3] privind coeficientul de transport de căldură, și o alta, pe baza modelului reînlocuirii continue a stratului de lichid din apropierea suprafeței solide [4], [5], [6]. Prima cale se folosește de ecuațiile turbulente de transport, care se obțin din ecuațiile de transport în care se înlocuiesc concentrațiile și vitezele prin suma dintre valoarea lor

medie (în timp) și fluctuația respectivă, prin efectuarea unei medieri în raport cu timpul. Cea de a doua cale pornește de la un model, pentru care se pot soluționa ecuațiile de transport, valorile medii obținîndu-se ulterior (în cazul regimului turbulent, sîntem interesați doar în cunoașterea acestor valori medii).

Să discutăm prima cale. Datorită turbulenței apare o anumită nestaționaritate în sistem. Fiecare dintre mărimile interesante, de exemplu concentrația C și componenta vitezei după normala la perete v, pot fi descompuse în suma a două mărimi

$$c = \bar{c} + c' \qquad v = \bar{v} + v', \tag{2}$$

$\bar{c}$ și $\bar{v}$ fiind valorile medii (medierea fiind efectuată în raport cu timpul), c' și v' fluctuațiile turbulente. Dacă în ecuațiile de transport sînt introduse astfel de mărimi, se obține pentru numărul de moli transportați pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp, după direcția y normală la peretele solid, expresia :

$$N = -D\frac{\partial(\bar{c}+c')}{\partial y} + (\bar{v}+v')(\bar{c}+c'), \tag{3}$$

sau prin mediere :

$$\bar{N} = -D\frac{\partial \bar{c}}{\partial y} + \bar{v}\,\bar{c} + \overline{v'c'}. \tag{4}$$

În teoria clasică a turbulenței se descompune c' în produsul dintre o lungime l, care poartă numele de lungime de amestec, și $-\frac{\partial \bar{c}}{\partial y}$.

$$\bar{N} = -(D + \overline{v'l})\frac{\partial \bar{c}}{\partial y} + \bar{v}\,\bar{c}. \tag{5}$$

În cele ce urmează vom considera $\bar{v} \approx 0$. Pentru $\bar{v} \neq 0$ se poate proceda ca în [6] (se va vedea acolo cazul interfeței semipermeabile).

Folosim deci mai departe expresia

$$\bar{N} = -(D + \overline{v'l})\frac{\partial \bar{c}}{\partial y}. \tag{6}$$

Pentru obținerea unei ecuații pentru coeficientul de transport de materie k, definit prin expresia :

$$\bar{N} = k(\bar{c}_s - \bar{c}), \tag{7}$$

se poate proceda ca în [3].

Se obține :

$$Nu'' \equiv \frac{kV^{1/4}d^{1/4}}{D} \sim f^{1/4}\,Re^{3/4}\,Pr'^{1/3}, \tag{8}$$

unde :

V este volumul ocupat de lichid ;

$Re \equiv \frac{nd^2}{\nu}$;

$Pr' \equiv \frac{\nu}{D}$;

n — turația ;
d — diametrul cercului generat de brațele agitatorului ;
ν — viscozitatea cinematică ;
f — o funcție de numărul lui Reynolds, specifică fiecărui tip de agitator, care apare în expresia energiei mecanice P consumate în unitatea de timp de agitator.

Trei presupuneri sînt implicate în ecuația (8). Prima că :

$$\varepsilon \equiv \overline{v'l} \sim \nu\left(\frac{y\left(\frac{\xi_0\nu}{\rho}\right)^{1/4}}{\nu}\right)^3, \tag{9}$$

ρ — fiind masa specifică și ξ_0 energia disipată pe unitatea de volum, în unitatea de timp, în vecinătatea peretelui solid ; a doua, că energia disipată pe unitatea de volum, în unitatea de timp, este constantă, și a treia că numărul lui Prandtl este foarte mare. Deoarece ordinul de mărime a lui D este 10^{-5} cm^2/s și a lui ν 10^{-2} cm^2/s, rezultă că ultima presupunere este sigur îndeplinită. Remarcăm de asemenea că înlocuirea celei de a doua presupuneri cu o alta, și anume cu presupunerea că ξ_0 este proporțional (și nu egal) cu $\frac{P}{V}$ nu modifică forma ecuației (8). Semnalăm și faptul că pentru obținerea dependenței dintre numărul lui Nusselt Nu'' și numărul lui Reynolds este suficientă folosirea expresiei :

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = \psi\left(\frac{y\left(\frac{\xi_0\nu}{\rho}\right)^{1/4}}{\nu}\right), \tag{10}$$

la care se ajunge cu ajutorul analizei dimensionale, pentru regiunea din vecinătatea peretelui solid. Obținerea dependenței și de numărul lui Prandtl cere însă alegerea unei expresii pentru ψ.

Vom folosi în cele ce urmează un tip de raționament diferit de primul, bazat pe modelul reînlocuirii continue a stratului de lichid de la interfață [4], [5], [6] *).

Vom considera că, datorită turbulenței, stratul de fluid din vecinătatea suprafeței solide este mereu înlocuit de alte „particule" de fluid, fiecare „particulă" rămînînd la

*) După încheierea prezentei lucrări, am luat cunoștință de faptul că ideea extinderii acestui model la schimbul de materie cu o frontieră solidă a mai fost folosită în [7] și [8]. Singurul rezultat obținut în aceste lucrări este $k \sim D^{1/2}$. Rezultatul obținut de noi este mult mai complet.

suprafața solidă un timp Δ. Dacă admitem că aceste „particule" au o structură neturbulentă, atunci transportul de materie în fiecare din ele se face prin difuziune moleculară și este valabilă (dacă nu există mișcare în ele) ecuația de difuziune :

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \qquad (11)$$

în care θ reprezintă timpul.

Deoarece la numere Prandtl foarte mari, concentrația variază mai repede doar în imediata vecinătate a suprafeței solide, se poate considera că concentrația „particulelor" de fluid în momentul ajungerii la suprafața solidă, este egală cu concentrația C din masa fluidului. Pe de altă parte, dacă timpul Δ de rămînere la suprafața solidă este suficient de scurt pentru ca adîncimea de pătrundere prin difuziune să fie mai mică decît grosimea „particulei", distribuția de concentrații în „particula" de fluid poate fi aproximată de distribuția de concentrații într-un mediu semiinfinit. Prin urmare, condițiile inițiale și la limită sînt :

$$\begin{aligned} &c = C \text{ pentru } \theta = 0 \\ &c = C \text{ pentru } y = \infty \\ &c = C_s \text{ pentru } y = 0. \end{aligned} \qquad (12)$$

Ultima condiție la limită cere realizarea rapidă a echilibrului termodinamic la suprafața solidă.

Pentru distribuția de concentrații se obține :

$$c - C_s = (C - C_s)\, erf\left(\frac{y}{2\sqrt{D\theta}}\right), \qquad (13)$$

unde

$$erf\left(\frac{y}{2\sqrt{D\theta}}\right) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{y}{2\sqrt{D\theta}}} e^{-\mu^2}\, d\mu. \qquad (14)$$

Pentru curentul de difuziune la suprafața solidă $-D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0}$, se obține :

$$n = (C_s - C)\left(\frac{D}{\pi\theta}\right)^{1/2}. \qquad (15)$$

Valoarea medie, pe timpul Δ de rămînere la suprafața solidă, este dată de expresia :

$$\bar{n} = \frac{1}{\Delta}\int_0^{\Delta} n\, d\theta = \left(\frac{4D}{\pi\Delta}\right)^{1/2}(C_s - C). \qquad (16)$$

Timpul de rămînere la suprafața solidă nu este neapărat același pentru fiecare „particulă de fluid". Dacă $\varphi\, d\Delta$ este numărul de „particule" de fluid care rămîn la suprafața solidă un timp cuprins între Δ și $\Delta + d\Delta$, curentul mediu de difuziune la suprafața solidă va fi dat de

$$\bar{N} = \left(\int_0^{\infty} \bar{n}\varphi\, d\Delta\right) \Big/ \int_0^{\infty} \varphi\, d\Delta. \qquad (17)$$

Considerente dimensionale permit să scriem*) :

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = F\left(\frac{\Delta}{\Delta_m}\right), \qquad (18)$$

mărimile φ_0 și Δ_m avînd dimensiunea lui φ, respectiv a lui Δ. Semnificația lui Δ_m poate fi găsită prin formarea valorii medii a lui Δ.

$$\bar{\Delta} = \frac{\int_0^{\infty} \Delta\varphi\, d\Delta}{\int_0^{\infty} \varphi\, d\,\Delta} = \frac{\int_0^{\infty} \Delta F\left(\frac{\Delta}{\Delta_m}\right) d\Delta}{\int_0^{\infty} F\left(\frac{\Delta}{\Delta_m}\right) d\Delta} =$$

$$= \frac{\Delta_m^2}{\Delta_m}\frac{\int_0^{\infty} \frac{\Delta}{\Delta_m} F\left(\frac{\Delta}{\Delta_m}\right) d\frac{\Delta}{\Delta_m}}{\int_0^{\infty} F\left(\frac{\Delta}{\Delta_m}\right) d\frac{\Delta}{\Delta_m}} \sim \Delta_m.$$

Timpul Δ_m este deci proporțional cu valoarea medie a lui Δ. Deoarece, după cum rezultă ușor, se obține o expresie pentru k pînă la un factor de proporționalitate, fie că se adoptă, fie că nu se adoptă o expresie pentru F, este firesc să nu adoptăm o expresie specială pentru F.

Folosind ecuațiile (16), (17) și (18) obținem :

$$\bar{N} = (C_s - C)\frac{\int_0^{\infty}\left(\frac{4D}{\pi\Delta}\right)^{1/2} F\left(\frac{\Delta}{\Delta_m}\right) d\Delta}{\int_0^{\infty} F\left(\frac{\Delta}{\Delta_m}\right) d\Delta} =$$

$$= (C_s - C)\frac{\int_0^{\infty}\left(\frac{4D}{\pi\Delta_m}\right)^{1/2}\left(\frac{\Delta}{\Delta_m}\right)^{-1/2} F\left(\frac{\Delta}{\Delta_m}\right) d\frac{\Delta}{\Delta_m}}{\int_0^{\infty} F\left(\frac{\Delta}{\Delta_m}\right) d\frac{\Delta}{\Delta_m}} =$$

$$= (C_s - C)\left(\frac{4D}{\pi\Delta_m}\right)^{1/2}\frac{\int_0^{\infty}\left(\frac{\Delta}{\Delta_m}\right)^{-1/2} F\left(\frac{\Delta}{\Delta_m}\right) d\frac{\Delta}{\Delta_m}}{\int_0^{\infty} F\left(\frac{\Delta}{\Delta_m}\right) d\frac{\Delta}{\Delta_m}} \sim$$

$$\sim (C_s - C)\left(\frac{D}{\Delta_m}\right)^{1/2}. \qquad (19)$$

Prin urmare,

$$k \sim \left(\frac{D}{\Delta_m}\right)^{1/2}. \qquad (20)$$

Subliniem faptul că Δ_m depinde numai de starea hidrodinamică a fluidului, și anume de cît de intensă este amestecarea în vecinătatea frontierei solide. Ori amestecarea este cu atît mai intensă, cu cît energia $\frac{\xi_0}{\rho}$ disipată în vecinătatea peretelui, pe unitatea de masă, în unitatea de timp este mai mare și viscozitatea cinematică ν mai mică. Timpul Δ_m va fi cu

*) Motivul pentru care în funcțiunea F nu apare decît un singur grup fără dimensiuni se datorește faptului că ea poate depinde de timpul Δ și de mărimile ξ_0, ρ și ν care caracterizează starea hidrodinamică a fluidului în vecinătatea suprafeței solide. Ori cu aceste mărimi se poate construi un singur grup fără dimensiuni.

atît mai mare cu cît ν este mai mare şi ξ_0/ρ mai mic. Deoarece dimensiunile lui $\frac{\xi_0}{\rho}$ sînt $L^2\ T^{-3}$ şi ale lui $\nu L^2\ T^{-1}$, analiza dimensională permite să scriem :

$$\Delta_m \sim \left(\frac{\xi_0}{\rho\nu}\right)^{-1/2}. \qquad (21)$$

Prin urmare *),

$$\frac{k}{D} \sim \left(\frac{\nu}{D}\right)^{1/2} \frac{(\xi_0/\rho\nu)^{1/4}}{\nu^{1/2}}. \qquad (22)$$

Dacă în cadrul teoriei clasice se foloseşte expresia (10), obţinută pe baza unor considerente dimensionale, se obţine :

$$\frac{k}{D} = \chi\left(\frac{\nu}{D}\right)\frac{(\xi_0/\rho\nu)^{1/4}}{\nu^{1/2}}, \qquad (23)$$

unde χ este o funcţiune de numărul lui Prandtl.

Pentru obţinerea unui rezultat care să coincidă cu (22), este necesară folosirea expresiei :

$$\frac{\varepsilon}{\nu} \sim \left(\frac{y\left(\frac{\xi_0\,\nu}{\rho}\right)^{1/4}}{\nu}\right)^2. \qquad (24)$$

O expresie avînd această formă a fost propusă de către K a p i t z a într-o lucrare [9] în care se ocupă de coeficientul de transport de căldură într-o conductă. În sprijinul unei astfel de expresii pot fi aduse unele argumente, pornind de la faptul că teoria clasică a turbulenţei conduce pentru ε la

$$\varepsilon = l^2 \frac{d\bar{u}}{dy}, \qquad (25)$$

l fiind lungimea de amestec, $\bar{u}$ valoarea medie a componentei vitezei după axa tubului şi y distanţa la perete. Considerînd că în imediata vecinătate a peretelui curgerea este aproape laminară, în această regiune avem $\left(\bar{u}\Big/\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}\right) = \frac{y\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}}{\nu}$, τ_0 fiind tensiunea tangenţială. Dacă considerăm şi $l \sim y$, obţinem :

$$\varepsilon \sim \nu\left(\frac{y\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}}{\nu}\right)^2. \qquad (26)$$

Teoria clasică poate conduce şi ea la ecuaţia (22). Ea trebuie să folosească, în acest scop, o serie de concepte care nu sînt prea clare, lungimea de amestec de pildă, cît şi o ipoteză destul de arbitrară privind proporţionalitatea dintre l şi y.

Pentru obţinerea unui rezultat, în legătură cu coeficientul de transport de materie, care să poată fi comparat cu experienţa, este necesar să exprimăm pe ξ_0 funcţie de mărimi cunoscute. Cea mai simplă presupunere (neconformă cu totul realităţii) este constanţa energiei disipate pe unitatea de volum, în unitatea de timp. În acest caz

$$\xi_0 = \frac{P}{V}. \qquad (27)$$

O altă presupunere care duce la un rezultat de aceeaşi formă este *)

$$\xi_0 \sim \frac{P}{V}. \qquad (28)$$

Dacă folosim pentru P expresia

$$P = d^5\, n^3\, \rho\, f(Re), \qquad (29)$$

căpătăm :

$$\frac{k\, d^{1/4}\, V^{1/4}}{D} \sim Pr'^{1/2}\, R^{3/4}\, f^{1/4}. \qquad (30)$$

Mărimea f depinde de tipul agitatorului şi de numărul lui Reynolds. Dependenţa de numărul lui Reynolds este, în mod obişnuit, reprezentată prin expresii de forma

$$f = b\, Re^{-m}, \qquad (31)$$

b şi m depinzînd de tipul agitatorului. Datele experimentale pentru diverse tipuri de agitatori conduc la valori pentru exponentul m cuprinse între 0,20 şi 0,40.

Prin urmare k — după ecuaţia (30) — depinde de turaţia n la un exponent cuprins între 0,65 şi 0,70. Rezultatele experimentale din [8], [10] [11], conduc la valori pentru acest exponent

*) Pentru coeficientul de transport de căldură într o conductă, la numere Prandtl suficient de mari, am obţinut, pe o cale similară $\frac{\alpha}{\lambda} \sim \frac{\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}}{\nu} Pr^{1/2}$, τ_0 fiind tensiunea tangenţială şi λ coeficientul de conductibilitate termică. Dacă notăm cu u_m viteza medie, cu D_0 diametrul conductei şi cu f_0 factorul de frecare, ecuaţia de mai sus se poate scrie sub forma :

$$Nu \equiv \frac{\alpha D_0}{\lambda} \sim \frac{u_m D_0}{\nu}\sqrt{\frac{f_0}{2}}\, Pr^{1/2} \equiv Re\sqrt{\frac{f_0}{2}}\, Pr^{1/2}.$$

*) Să considerăm, de exemplu, că nu prea departe de suprafaţa solidă

$$\frac{\xi_0 V}{P} = \mathcal{F}\left(\frac{Y}{Y_0}, \frac{Y_0\left(\frac{P\nu}{\rho V}\right)^{1/4}}{\nu}\right), \qquad (a)$$

unde Y este distanţa de la agitator şi Y_0 distanţa la peretele solid. Prin urmare,

$$\frac{\xi_0 V}{P} = \mathcal{F}\left(1, \frac{Y_0\left(\frac{P\nu}{\rho V}\right)^{1/4}}{\nu}\right). \qquad (b)$$

Dacă

$$\frac{Y_0\left(\frac{P\nu}{\rho V}\right)^{1/4}}{\nu}$$

este suficient de mare pentru a-l putea înlocui cu ∞, atunci

$$\xi_0 \sim \frac{P}{V}.$$

Desigur aceste consideraţii nu constituie argumente prea temeinice în sprijinul expresiei (28).

cuprinse cam în acest interval. Coeficientul de transport k din (30) depinde de coeficientul de difuziune la un exponent egal cu 1/2. Aceasta este valoarea găsită în lucrările experimentale [8] şi [10]. Semnalăm faptul că în lucrările experimentale care se ocupă de coeficientul de transport de căldură într-un vas cu agitator, unii cercetători consideră că numărul lui Nusselt depinde de numărul lui Prandtl la puterea 1/2 [11], în timp ce alţii [12] consideră exponentul numărului lui Prandtl egal cu 1/3.

Institutul Politehnic Bucureşti

Bibliografie

1. Levici V. G., Fizico—himiceskaia gidrodinamika Izd. Acad. Nauc SSSR, Moscova, 1952.
2. Frank — Kamenestkii D.A., Diffusion and heat exchange in chemical kinetics, Princeton University Press, Princeton, 1955 (traducere din limba rusă).
3. Ruckenstein E., Revista de Chimie nr. 6, 1956.
4. Kişinevsky M. H. şi Pamfilov A.V. J.P.H. t. XXII, p. 1173, 1949.
5. Danckwerts P.V. I. E. C. t. 43, p. 1460, 1951.
6. Ruckenstein E. Procese bazate pe difuziune, articol în Man. Ing. Chimist, vol. IV. Edit. Tehnică, Bucureşti, 1954 (manuscrisul depus la 31 august 1950).
7. Hanratty T.J., A.I. Ch. E. Journal t. 2, p.359, 1956.
8. Johnson A.I. şi Chen—Iung Huang, A.I. Ch. E. Journal, t. 2, p. 412, 1956 (traducere în limba rusă în Expres informaţia).
9. Kapitza P.L., D.A.N. SSSR, t. IV, 1947.
10. Hixson A.W., Baum S.I., I.E.C. t. 33, p. 1478, 1941.
11. Hixson A.W., Baum S.I., I.E.C. t. 33, p. 1433, 1941.
12. Casatschin A.G., Osnovnie protesi i apparati himiceskoi tehnologii, Goshimizdat, Moscova, 1950.

STUDIUL COPOLIMERULUI ANHIDRIDĂ MALEICĂ—ACETAT DE VINIL, CA EMULGATOR

Ing. E. Danciu şi ing. I. Ciută

Studiul întreprins în lucrarea de faţă are ca scop găsirea condiţiilor de concentraţie şi pH, precum şi rapoartele dintre fazele de emulsionare, în care acţiunea de emulgator a copolimerului anhidridă maleică (AM) — acetat de vinil (AV), denumit AMAV, devine optimă. S-a aplicat o metodă de lucru care permite în plus studiul variaţiei stabilităţii emulsiilor preparate în funcţie de pH, concentraţie şi raportul dintre faze. În literatura de specialitate un asemenea studiu nu a fost încă menţionat.

*

Un studiu sistematic al emulsiilor a fost posibil după ce s-au cunoscut fenomenele ce au loc la suprafaţa de separaţie lichid-lichid. Astfel Donan [1*)] face legătura între procesul de emulsionare şi stabilitatea emulsiilor pe de o parte şi variaţia tensiunii superficiale la limita picăturilor substanţelor emulsionate, pe de altă parte.

Pikering [2*)] şi alţii, au elaborat metodele de obţinerea emulsiilor şi le-au studiat proprietăţile. Problemele privind procesul de emulsionare au fost ulterior reluate şi descrise în lucrări bine cunoscute [3—7].

Emulsiile fiind sisteme disperse cu o suprafaţă specifică mare, au şi o energie superficială mare, proporţională cu prima, factorul de proporţionalitate fiind tensiunea superficială σ, la limita de separaţie a celor două faze.

Pentru a stabiliza o emulsie dată, la un anumit grad de dispersiune şi deci la o suprafaţă specifică dată, trebuie micşorată tensiunea superficială σ. Acest lucru se realizează de obicei prin introducerea în sistem a unei substanţe tensioactive — emulgatorul. Aceast este deci o substanţă care se adsoarbe pozitiv şi provoacă o scădere a tensiunii superficiale chiar la concentraţii mici [7].

La o anumită mărime a particulelor emulsiei, corespunde o cantitate determinată de emulgator, care va satura pelicula superficială ce înconjoară particulele. Se poate presupune că gradul de dispersiune a fazei disperse, tinde să se regleze în aşa fel, încît suprafaţa totală a picăturilor să nu depăşească în valoare suprafaţa capabilă de a fi saturată cu emulgator.

Se ştie că molecula unei substanţe tensioactive este construită dintr-o parte polară şi una nepolară. Ea se va adsorbi cu partea polară spre lichidul polar şi cu partea nepolară spre lichidul nepolar. Acesta este şi cazul adsorbţiei emulgatorului la limita de separaţie între două lichide ce formează o emulsie. Substanţele macromoleculare care sînt solubile în apă formînd soluţii coloidale, sînt în general emulgatori buni. Acestea fac parte din clasa emulgatorilor coloidali care, concentrîndu-se la suprafaţa de separaţie, dau pelicule elastice şi rezistente [8*)] de grosimi depăşind cu mult diametrul macromoleculei [9, 10*)] asigurînd astfel stabilitatea emulsiei.

Studii experimentale cu privire la eficacitatea ca emulgator a unor astfel de produşi macromoleculari au mai fost făcute. Menţionăm studiul alcoolului polivinilic ca agent emulgator [11].

Copolimerul AMAV rezultat din copolimerizarea anhidridei maleice cu acetatul de vinil

*) citat după [7] pag. 168.

*) citate după [7] pag. 175.

este o substanţă macromoleculară, care după hidroliză se transformă într-un copolimer analog solubil în apă. Funcţiunea de emulgator este îndeplinită în cazul copolimerului AMAV modificat - ACIMAV - de existenţa grupelor polare — COOH şi — OH.

În literatura cercetată, copolimerul AMAV este menţionat doar în cîteva patente ca fiind folosit drept agent de dispersie la polimerizarea în mediu apos a halogenurilor de vinil [12*)] sau a esterilor vinilici [13**)]. Aceste patente nu au constituit decît o confirmare a faptului că copolimerul ACIMAV, datorită structurii sale, poate îndeplini funcţia de emulgator. De aceea ni s-a părut interesant studiul acestui copolimer ca emulgator.

Caracterizarea componenţilor sistemului

S-a lucrat cu un copolimer obţinut prin copolimerizarea anhidridei maleice cu un exces de acetat de vinil, care îndeplinea şi rolul de diluant al mediului de reacţie şi care permitea obţinerea unui copolimer cu compoziţie constantă [14].

S-a urmărit să se prepare un copolimer cu un număr mare de grupe maleice, care sînt grupele active în procesul de emulsionare.

Compoziţia copolimerului a fost determinată prin metoda indicată de M i n s k şi colaboratori [15]. S-au determinat grupele — COOH provenite prin reacţia copolimerului cu anilina şi apoi conţinutul total de grupe — COOH prezente după hidroliză. Pentru a se obţine un punct de viraj net, s-a adoptat hidroliza grupelor de anhidridă cu apă, în absenţă de alcalii şi în prezenţa piridinei.

Copolimerul a mai fost caracterizat prin viscozitatea intrinsecă, care a fost determinată cu un viscozimetru Höppler, lucrînd cu 5 soluţii ale copolimerului în acetonă, de concentraţiile arătate în tabela 1. Soluţiile au fost făcute la 20 + 0,1°C. S-a verificat concentraţia lor prin conţinutul în solide.

S-a mai determinat densitatea în benzen la 20°C. Toate aceste caracteristici ale copolimerului, cu care s-a lucrat, sînt rezumate în tabela 2.

Tabela 1

DETERMINAREA VISCOZITAŢII INTRINSECI

Soluţia	c.%*)	d_4^{20}	η_r**)	$\eta_{spec/c}$
1	1,08	0,798	5,35	4,04
2	0,56	0,796	2,63	2,95
3	0,32	0,793	1,77	2,40
4	0,17	0,791	1,39	2,29
5	0,088	0,788	1,19	2,16

*) Concentraţia soluţiei exprimată în g substanţă la 100 cm³ soluţie.
**) Viscozitatea relativă s-a determinat la temperatura de 25° ± 0,1°C.

*) citat după C.A., 44, 2285 *c* şi 6002 *b* (1950).
**) citat după C.A., 44, 3300 *a* (1950)

Tabela 2

CARACTERISTICILE COPOLIMERULUI

Compoziţia copolimerului*		Densitatea în C_6H_6 la 20°C	Viscozitatea intrinsecă $\lim_{c \to 0} \left[\frac{\eta_{spec}}{c}\right]_{c \to 0}$
%grupe AM	% grupe AV		
51,89	48,12	1,40	1,80

*) Determinată prin metoda descrisă de L. M. M i n s k şi colab. [15]

Pentru studiul copolimerului AMAV ca emulgator s-au preparat 5 soluţii de concentraţii diferite, prin dizolvare în apă. Fiecărei soluţii i s-a determinat densitatea cu balanţa Mohr-Westphal şi i s-a verificat concentraţia prin conţinutul în solide. De asemenea, la fiecare soluţie s-a determinat tensiunea superficială la limita de separaţie aer-soluţie, cu ajutorul stalagmometrului de tip T r a u b e [16]. *p*H-ul soluţiilor a fost determinat cu hîrtie indicatoare Haska. Caracterizarea soluţiilor este făcută în tabela 3. Cu soluţiile făcute s-au preparat emulsii de tipul „ulei în apă" folosind ca fază dispersă benzenul. Am ales această substanţă deoarece este chimic inertă faţă de apă. Folosind benzenul ca fază dispersă ne-am situat în cazul cel mai defavorabil al procesului de emulsionare deoarece o structură ciclică şi fără catene laterale nu favorizează emulsionarea (lipsa grupelor polare). Au fost făcute şi cîteva emulsii folosind ca fază dispersă stirenul, în aceleaşi condiţii ca şi cu benzenul. Rezultatele obţinute au permis şi unele concluzii calitative relativ la comportarea celor două substanţe.

Tabela 3

CARACTERISTICILE SOLUŢIILOR DE COPOLIMER

Soluţia	c.%*) înainte hidr.	c.%*) după hidr.	d_4^{20}	*p*H după hidr.	σ**) Sol/aer	***) σ_{AB}
1	4,07	4,10	1,133	2,0	54,7	25,9
2	3,08	3,12	1,053	2,2	55,1	26,3
3	2,00	2,07	1,041	2,2	55,6	26,8
4	1,10	1,15	1,028	2,4	56,4	27,6
5	0,50	0,58	1,002	4,0	56,8	28,0
Apă	0,00	0,00	1,000	6,9	72,4	—

*) Concentraţia soluţiei de emulgator exprimată în g AMAV (col. I-a respectiv g ACIMAV (col.II-a) la 100 cm³ soluţie.
**) Determinările s-au făcut la temperatura de 21 ± 0,2°C.
***) Valorile s-au calculat după regula lui Antonov:

$$\sigma_{AB} = \sigma_A - \sigma_B$$

unde:

σ_A este tensiunea superficială a soluţiei de emulgator faţă de aer.

σ_B este tensiunea superficială a benzenului saturat cu apă - 28,8 dine/cm.

Valorile nu sînt absolute deoarece soluţia nu era saturată în prealabil cu benzen ($\sigma_A < \sigma$, $\sigma_B = 28{,}8$). Ele permit totuşi o comparaţie mai rapidă cînd se foloseşte un alt emulgator.

Constantele fizice ale benzenului şi stirenului cu care s-au lucrat sînt date în tabela 4.

Tabela 4

CARACTERISTICILE FAZEI DISPERSE

Proprietăți / Substanța	p. f. °C	d_4^{20}	n_D^{20}	σ^{20} $\frac{\text{dine}}{\text{cm}}$
Benzen	80,0	0,878	1,5007	28,8
Stiren	60/40 mm Hg	0,906	1,5465	32,3

Partea experimentală

1. Sinteza copolimerului

Copolimerul AMAV a fost preparat folosind un raport molar AV—AM = 15 :1, prin metoda „bloc-soluție → suspensie" [14]. Reacția a fost condusă la temperatura de fierbere a amestecului, menținută la o valoare constantă de 75°C, într-un balon de 500 cm³, cu trei gîturi încălzit pe o baie de apă. S-a folosit ca inițiator peroxidul de benzoil, 0,2% (în greutate) față de anhidrida maleică. După 1/2 oră de la sfîrșitul perioadei de inducție, timp în care temperatura de fierbere s-a menținut la 75°C s-a început adăugarea dintr-o biuretă a unei soluții cu un raport molar AV :AM=3 :1. Debitul de adăugare era astfel reglat, încît temperatura de fierbere a amestecului de monomeri să se mențină la 75°C cu variații de + 0,1°C. Reacția a durat patru ore, timp în care masa de reacție a devenit foarte consistentă.

Excesul de acetat de vinil a fost îndepărtat prin distilare în vid nu prea înaintat, recuperîndu-se 90% din cel nereacționat. Apoi copolimerul AMAV a fost uscat în etuvă la 50°C pînă la greutate constantă. Aspectul final a fost : praf alb, foarte fin, solubil în acetonă, alcool și apă, insolubil în benzen.

Materiile prime folosite, acetatul de vinil, anhidrida maleică și peroxidul de benzoil, au fost purificate în prealabil după condițiile precizate de literatură [17], [18].

2. Prepararea emulsiilor

Emulsiile au fost făcute în eprubete Jena cu pereți groși, avînd ⌀ = 30 mm și h = 250 mm. Agitarea s-a făcut cu un agitator în formă de spirală cu dimensiunile 20 × 65 și pasul 20 mm. Distanța între agitator și fundul eprubetei a fost de 10 mm. S-a utilizat un motor cu o turație relativ constantă și anume 2 050 ± 50 rotații pe minut, verificată tot timpul agitării cu un tachometru. Timpul de emulsionare a fost de 15 minute. S-a lucrat cu un volum total de lichide de 25 cm³. Toate aceste caracteristici au fost menținute constante pentru fiecare din emulsiile preparate.

3. Urmărirea stabilității emulsiilor

După agitarea fazelor, emulsiile obținute erau trecute în cilindri gradați închiși și lăsate să sedimenteze. Se nota variația stratului separat în funcție de timp [19*)] luînd ca origină a timpului ora la care a fost pusă emulsia în cilindru. O dezaerare nu a fost necesară deoarece la emulsionare nu se forma spumă (nu apărea variație de volum). Citirile s-au făcut din oră în oră. Precizia citirilor a fost de ± 0,05 cm³ la volume și respectiv ± 1′ la timpi.

S-a urmărit stabilitatea emulsiilor în cîmp gravitațional normal, în funcție de concentrația soluției de emulgator, *p*H-ul soluției și $\alpha = \frac{\text{vol } C_6H_6}{\text{vol. total}} 100$ (procentul volumetric de fază organică). Pentru aceasta s-au menținut constante cîte două din caracteristicile de mai sus, fiind variată a treia. La toate emulsiile, cu foarte puține excepții, s-a observat fenomenul de concentrare a emulsiei la suprafață — smîntînire. La partea inferioară a cilindrului se forma un strat apos, mai mult sau mai puțin tulbure. Nivelul de separație al celor două straturi varia cu timpul. Tocmai această variație a fost notată (cm³ strat apos separat la timpul dat).

S-a putut observa apariția a trei straturi numai la cîteva din emulsiile preparate : unul la partea inferioară a cilindrului, cu caracter apos, unul la mijloc, format din emulsia concentrată și unul la partea superioară, format din picături de benzen distincte cu ochiul liber, separate din emulsie. Acest strat era o dovadă a tendinței de spargere a emulsiei (cu apariția fazei uleioase).

La emulsiile care nu au manifestat de la început tendința de spargere prin apariția picăturilor de fază organică, nu s-a observat această tendință nici după o lună de la formarea lor, stratul de emulsie concentrată rămînînd după un anumit timp constant.

4. Caracterizarea emulsiilor preparate

În tabela 5 sînt arătate caracteristicile emulsiilor preparate și stabilitatea lor la sedimentare. Pentru a se putea urmări ușor cum este influențată stabilitatea emulsiilor de diferiții factori, s-au notat în tabelă volumele de strat apos separate după intervale de timp egale (cinci ore). Aceste volume reprezintă stratul apos separat la baza emulsiei concentrate. Pe baza lor s-au trasat curbele din diagramele 3—8.

Din curbele obținute s-au trasat apoi altele, eliminînd timpul ca variabilă. În felul acesta s-au obținut noi curbe care indicau stabilitatea emulsiilor în funcție de concentrația soluției de emulgator, de procentul volumetric de fază organică și de *p*H, așa cum rezultă din diagramele 9—11.

Aceste curbe au fost trasate folosind tabela 5 din care s-au citit pentru aceeași concentrație și *p*H și la valori diferite ale lui α, volumul de fază apoasă separat la același timp.

*) citat după [11].

Tabela 5

STABILITATEA EMULSIILOR LA SEDIMENTARE

Nr. emulsiei	c*) %	pH sol.	Fază org. α%	Volumul, în cm³ sol. apoasă depus după: $\tau_1 = 5^h$	$\tau_2 = 10^h$	$\tau_3 = 15^h$	$\tau_4 = 20^h$	$\tau_5 = 25^h$	$\tau_6 = 30^h$	Curba	Diag.
1	4,10	2	25	4,00	6,85	9,60	11,35	12,70	12,80	1	3
2	4,10	2	50	—	1,35	2,00	2,45	3,10	3,65	2	3
3	4,10	2	60	—	0,35	0,50	1,05	0,90	1,05	3	3
4	4,10	2	70	Nu se emulsionează							
5	4,10	4,8	50	Nu se emulsionează							
6	3,12	2,2	25	5,80	10,50	13,25	14,75	15,35	15,40	—	—
7	3,12	2,2	40	1,70	5,20	7,00	8,45	9,15	9,35	—	—
8	3,12	2,2	50	—	—	2,35	3,25	4,70	5,40		—
9	3,12	2,2	60	—	0,95	1,60	1,95	2,75	3,00	—	—
10	3,12	2,2	63	—	—	0,50	1,25	1,70	1,95	—	—
11	3,12	4	40	—	—	—	1,60	1,80	2,35	4	4
12	3,12	4	50	—	—	—	—	0,20	0,45	5	4
13	3,12	4	60	—	—	—	—	0,15	0,30	6	4
14	3,12	4	63	Nu se emulsionează							
15	2,07	2,2	25	15,10	15,15	15,30	15,30	15,30	15,30	—	—
16	2,07	2,2	50	3,80	7,05	8,75	8,90	9,15	9,30	—	—
17	2,07	2,2	60	0,55	1,55	2,35	2,70	3,55	3,80	—	—
18	2,07	4	30	4,25	7,75	9,95	11,45	12,60	13,45	7	5
19	2,07	4	40	0,65	1,80	2,45	3,55	4,15	5,35	8	5
20	2,07	4	50	—	0,40	0,75	0,95	1,05	1,50	9	5
21	2,07	4	60	Nu se emulsionează							
22	1,15	2,4	25	14,15	15,10	15,70	16,10	16,40	16,50	—	—
23	1,15	2,4	40	5,25	7,85	9,15	10,35	10,65	11,15	—	—
24	1,15	2,4	50	1,55	3,15	4,30	5,10	6,05	6,95	—	—
25	1,15	2,4	60	1,10	2,35	3,45	4,15	5,10	5,65	—	—
26	1,15	2,4	64	—	2,00	2,65	3,45	4,25	4,50	—	—
27	1,15	2,4	70	Nu se emulsionează							
28	1,15	3,4	50	1,00	2,35	3,35	4,30	5,00	5,35	—	—
29	1,15	3,4	60	0,45	0,90	1,05	1,45	1,55	2,15	—	—
30	1,15	3,4	63	0,25	0,65	0,95	1,30	1,50	1,85	—	—
31	1,15	4,2	30	1,95	4,65	7,65	9,65	10,55	11,50	10	6
32	1,15	4,2	40	1,00	2,35	3,55	4,85	6,00	7,25	11	6
33	1,15	4,2	50	0,45	0,85	1,10	1,60	1,95	2,65	12	6
34	1,15	4,2	60	Nu se emulsionează							
35	1,15	6,6	30	0,80	2,95	4,60	5,95	8,20	9,55	13	4
36	1,15	6,6	50	Nu se emulsionează							
37	0,58	4	25	6,05	11,60	14,25	15,15	15,95	16,25	14	7
38	0 58	4	50	0,75	1,95	3,05	4,00	4,85	5,75	15	7
39	0,58	4	60	0,15	0,35	0,75	1,00	1,50	1,80	16	7
40	0,58	4	64	—	—	—	0,35	0,65	0,95	17	7
41	0,58	4	70	—	—	—	—	0,40	0,65	18	7
42	0,58	4	72	Nu se emulsionează							
43	0,58	4	74	Nu se emulsionează							
44	0,58	6,6	25	14,85	15,00	15,15	15,30	15,50	16,60	—	—
45	0,58	6,6	30	9,15	12,15	14,15	14,70	14,95	15,15	—	—
46	0,58	6,6	40	—	—	12,15	12,55	12,95	13,00	—	—
47	0,58	6,6	50	Nu se emulsionează							
48	0,58	6,6	70	Nu se emulsionează							
49**)	3,12	2,2	50	0,60	1,40	2,15	3,00	3,80	4,60	19	8
50**)	3,12	2,2	60	0,50	1,20	1,80	1,95	2,40	2,65	20	8
51**)	1,15	4,2	40	0,75	1,85	2,95	4,35	5,50	6,35	21	6,8
52**)	1,15	4,2	50	0,25	0,55	0,90	1,35	1,55	2,15	22	6,8
53**)	0,58	4	50	0,45	1,55	2,40	3,45	4,45	4,95	23	8
54**)	0,58	4	60	—	—	0,35	0,85	1,05	1,45	24	8

*) Concentrația soluției apoase de emulgator exprimată în grame substanță la 100 cm³ soluție.

**) S-a folosit ca fază dispersă stirenul.

În mod analog s-a procedat şi pentru valori diferite ale concentraţiei şi *p*H-ului.

În afară de emulsionarea benzenului şi a stirenului am mai folosit copolimerul AMAV ca emulgator la polimerizarea acetatului de vinil în emulsie şi suspensie cu rezultate bune. La polimerizarea clorurii de vinil în suspensie se obţin de asemenea rezultate bune [20].

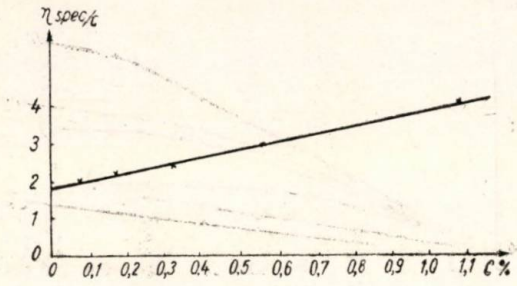


Diagrama nr. 1. Variaţia $\eta_{spec/c}$ cu concentraţia (*c*).

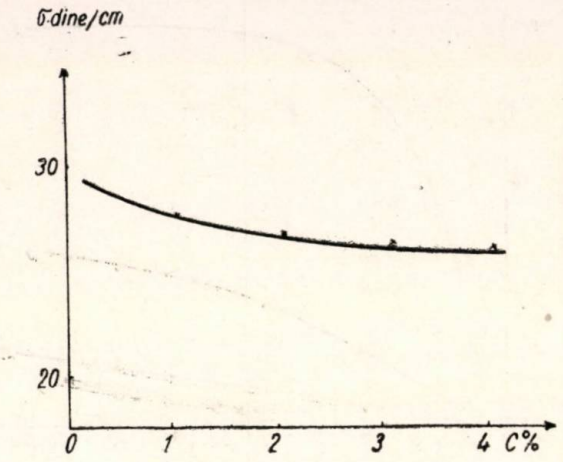


Diagrama nr. 2. Variaţia tensiunii superficiale (σ) cu concentraţia (*c*).

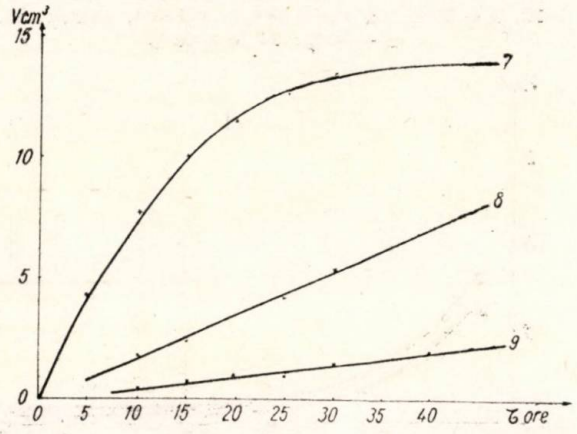


Diagrama nr. 3. Stratificarea emulsiilor la $c = 4{,}10\%$ şi *p*H = 2. Pentru 1, $\alpha = 25\%$; 2, $\alpha = 50\%$; 3, $\alpha = 60\%$.

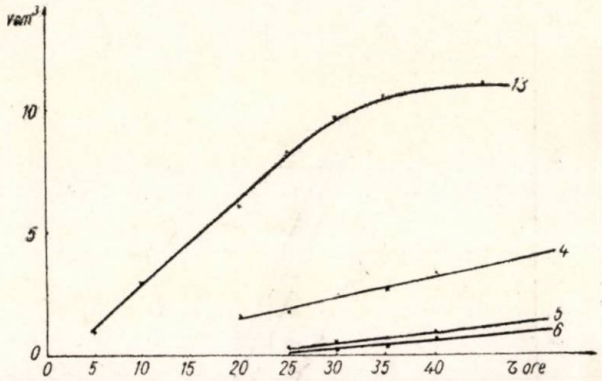


Diagrama nr. 4. Stratificarea emulsiilor la $c = 3{,}12\%$ şi *p*H = 4. Pentru 4, $\alpha = 40\%$; 5, $\alpha = 50\%$; 6, $\alpha = 60\%$. Pentru 13, $c = 1{,}15\%$ *p*H = 6,6 şi $\alpha = 30\%$.

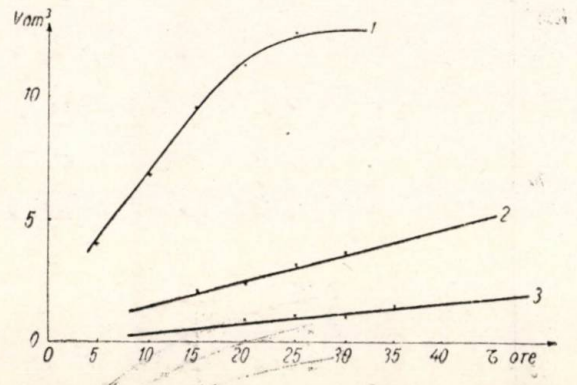


Diagrama nr. 5. Stratificarea emulsiilor la $c = 2{,}07\%$ şi *p*H = 4. Pentru 7, $\alpha = 30\%$; 8, $\alpha = 40\%$; 9 $\alpha = 50\%$.

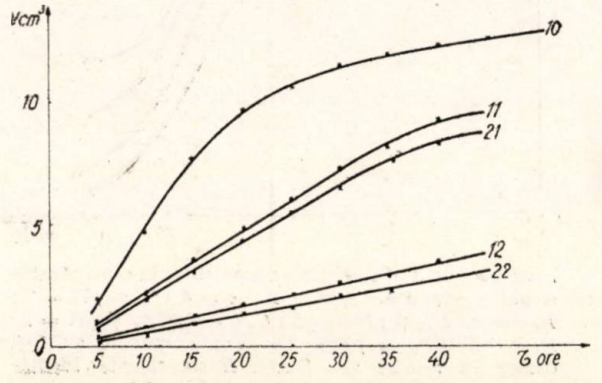


Diagrama nr. 6. Stratificarea emulsiilor la $c = 1{,}15\%$ şi *p*H = 4,2. Pentru 10, $\alpha = 30\%$; 11, $\alpha = 40\%$; 12, $\alpha = 50\%$ (Benzen ca fază dispersă). Pentru 21, $\alpha = 40\%$; 22, $\alpha = 50\%$. (Stiren ca fază dispersă).

Discuţia rezultatelor

Copolimerul AMAV este un emulgator, datorită prezenţei, după hidroliză, a grupelor —COOH şi —OH cu însuşiri tensioactive. Copolimerul analog „ACIMAV" rezultat, provoacă o scădere a tensiunii superficiale pe măsură ce se măreşte concentraţia de copolimer în soluţia de emulgator (diagrama 2.). Concentraţii mai mari de 4% aduc o scădere

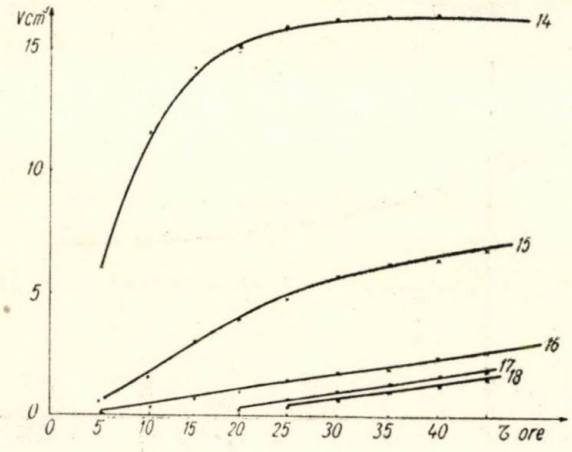


Diagrama nr. 7. Stratificarea emulsiilor la $c = 0,58\%$ și $pH = 4$. Pentru 14, $\alpha = 25\%$; 15, $\alpha = 50\%$; 16, $\alpha = 60\%$; 17, $\alpha = 64\%$; 18, $\alpha = 70\%$.

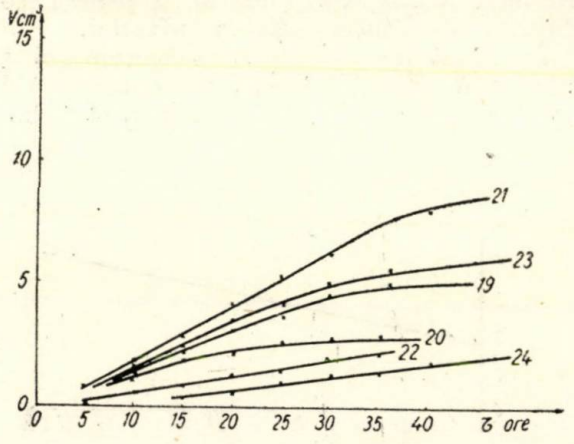


Diagrama nr. 8. Stratificarea emulsiilor cu stiren la $c = 3,12\%$ și $pH = 2,2$. Pentru 19, $\alpha = 50\%$; 20, $\alpha = 60$. La $c = 1,15\%$ și $pH = 4,2$, pentru 21, $\alpha = 40\%$; 22, $\alpha = 50\%$. La $c = 0,58\%$ și $pH = 4$, pentru 23, $\alpha = 50\%$; 24, $\alpha = 60\%$.

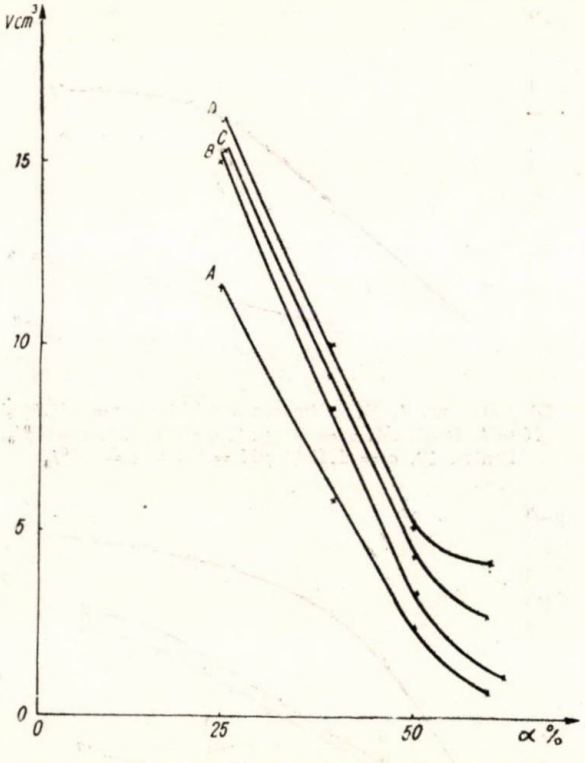


Diagrama nr. 9. Stratificarea emulsiilor la concentrație și pH constante. Pentru A, $c = 4,1\%$ și $pH = 2$; B, $c = 3,12\%$ și $pH = 2,2$; C, $c = 2,07\%$ și $pH = 2$; D, $c = 1,15\%$ și $pH = 2,4$. Toate curbele au fost trasate la $\tau = 20$ ore. Curba B corespunde identic și pentru $c = 3,12\%$ și $pH = 2,2$.

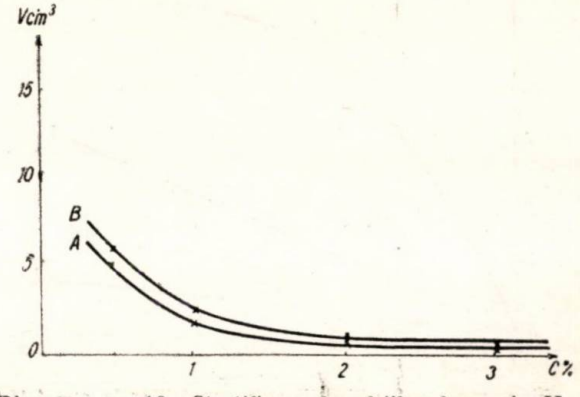


Diagrama nr. 10. Stratificarea emulsiilor la α și pH constante ($\alpha = 50\%$ și $pH = 4,0$). Pentru A, $\tau = 25$ ore; pentru B, $\tau = 30$ ore.

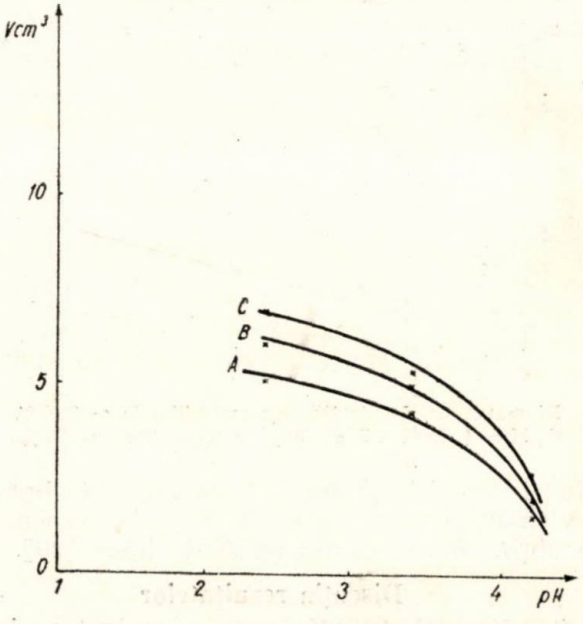


Diagrama nr. 11. Stabilitatea emulsiilor la concentrație și α constante ($\alpha = 50$ și $c = 1,15\%$). Pentru A, $\tau = 20$ ore; B, $\tau = 25$ ore; C, $\tau = 30$ ore.

neînsemnată a tensiunii superficiale, deci domeniul concentrațiilor mai mari decît această valoare nu interesează.

Scăderea tensiunii superficiale favorizează stabilitatea emulsiilor, lucru ce s-a verificat experimental căci, după cum se poate vedea din tabela 5 și diagrama 10, emulsiile sînt mai stabile cu cît concentrația soluției de emulgator este mai mare. Stabilitatea nu crește

însă continuu cu concentrația soluției de emulgator căci la concentrații mari și valori α mari, emulsionarea nu se mai produce. Se poate vorbi despre o concentrație optimă a soluției de emulgator cînd emulsia formată prezintă stabilitatea maximă. Această concentrație optimă depinde de procentul α și *p*H. La valori mari ale lui α (60—63%) și *p*H = 2 — 2,2 concentrația optimă este cuprinsă între 3,12 și 4,10% (emulsiile nr. 3, 9 și 10 din tabela 5.). Dacă *p*H-ul crește la valori 4,2—6,6 nu se mai pot obține emulsii pentru α = 60% nici la concentrația de 1,15% (emulsia nr. 34 și 36). Creșterea concentrației este însoțită de o creștere a viscozității. Viscozitatea soluțiilor crește considerabil și cu *p*H-ul. Ori, peste o anumită valoare, viscozitatea devenea un impediment în obținerea emulsiilor în condițiile de agitare adoptate, deoarece energia furnizată de agitatorul folosit nu era suficientă pentru emulsionare. Deoarece nu s-a studiat influența viscozității soluțiilor de emulgator asupra stabilității emulsiilor, nu au fost făcute determinări cantitative, afirmațiile pe care le facem referindu-se doar la observații calitative. S-au putut obține emulsii pînă la *p*H = 6,6, pentru o concentrație de 0,5% cînd maximul de fază organică este 40% (emulsia nr. 46).

S-a observat că odată cu creșterea *p*H-ului și deci a viscozității, pentru aceeași concentrație de emulgator și valoare a lui α, stabilitatea crește pînă la valorile critice de care s-a mai vorbit și care rezultă din diagrama ce reprezintă variația stabilității în funcție de *p*H (diagrama 11). Era de așteptat ca creșterea *p*H-ului să confere stabilitate mai mare emulsiei de tipul „ulei în apă" [7].

La aceeași concentrație de emulgator și la același *p*H, stabilitatea emulsiilor crește odată cu procentul de fază organică α. Acest lucru se poate vedea din diagrama 9. Nici aici însă stabilitatea nu crește în mod continuu cu procentul de fază organică. S-a observat că valoarea optimă a acestui procent depinde de concentrația soluției de emulgator și de *p*H. Procentul de 60—63% fază organică a fost găsit a fi maxim pentru obținerea de emulsii stabile în condițiile menționate, la o concentrație optimă de ~ 3% și *p*H = 3, 5—4. Emulsiile nr. 13 și 30 confirmă acest lucru (tabela 5).

S-au preparat cîteva emulsii cu stiren în aceleași condiții ca și cu benzenul. S-a observat că emulsiile cu stiren au în general o comportare mai bună decît cele cu benzen. Apariția a două staturi distincte are loc după o perioadă mai lungă de timp. Spre deosebire de cazul benzenului, aceste straturi sînt puțin diferite între ele ca înfățișare. Se poate spune că au mai degrabă aspectul a două emulsii suprapuse, stratul inferior nemai avînd, ca la benzen, caracterul unei soluții apoase. Era și de așteptat ca stirenul, care are o catenă laterală, să aibă o comportare mai bună decît a benzenului. La toate emulsiile făcute cu stiren s-a observat acest lucru (diagramele 6 și 8).

Polimerizările în suspensie și emulsie ale acetatului de vinil au arătat că copolimerul AMAV este un bun agent de suspensie, respectiv un bun emulgator și coloid de protecție. În niciunul din cazurile experimentate nu s-a produs aglomerarea materialului, iar produsul obținut putea fi ușor prelucrat.

Curbele stabilite pentru emulsionarea sistemului benzen-soluție apoasă de ACIMAV permit compararea puterii de emulsionare a copolimerului AMAV cu un alt emulgator. Pentru aceasta este suficient să se ridice curbe asemănătoare pentru sisteme : soluție apoasă de emulgator-benzen, rezultate din experimentarea chiar în alte condiții de *p*H, concentrație, etc., dar cu respectarea condițiilor de agitare și apoi să se compare curbele analoage. Diagramele 9—11 permit compararea puterii de emulsionare a copolimerului AMAV cu cea a unui alt emulgator. Aprecierea puterii de emulsionare a copolimerului AMAV concretizată în diagramele 3—11 este absolută, nefiind raportată la un emulgator de referință.

Lucrarea a fost executată la Institutul Politehnic, București. Laboratorul de mase plastice.

Bibliografie

1. Donan F.G., *Z. Phys Chem.*, 1899. *31*, 42,
2. Pickering S., *J. Chem. Soc.*, Londra, 1907, *91*, 2001.
3. Harkins W., *Coll. Symp. Monogr.*, 1925, *2*, 141.
4. Lange O. *Technik der Emulsionen*, Berlin, 1929.
5. Cleyton W., *The Theory of Emulsions and their technical treatment*, 1943, 4 ed.
6. Alexander A.E. și Jonson P., *Colloid Science*, Oxford, 1949.
7. Dumanschi A.V., *Coloizii*, traducere din limba rusă. Edit. de Stat, 1949.
8. Clowes C.H.A., *J. Phys Chem.*, 1916, *20*, 407.
9. Wilson R. și Ries E.D., *Coll symp. Monogr.*, 1923, *1*, 145.
10. Spierer C., *Koll Ztschr.*, 1931, *54*, 17.
11. Biehn G.F. și Ernsberger M.L., *Ind. Eng. Chem.*, 1948, *40* (8), 1448.
12. Bear M. *Pat.* U. S. 2. 470. 908, 1948 și *Pat.* U. S. 2 483.960, 1949.
13. Lavin E. și Boyce C.L., *Pat.* U.S. 2 586. 855, 1949.
14. Danciu E., *Studii și cercetări de chimie*, 1957, *V* (2), 331, Nota I; Nota II, *Idem*, 1957 *V* (3), în curs de apariție.
15. Minsk L.M., Waugh G.P. și Kenyon W.O., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, *72*,2646.
16. Putilova I.N., *Lucrări practice de chimie coloidală* (tradus din l. rusă). Ed. Tehnică, București, 1954, p. 109.
17. Hohenstein W.P. Blout E.R., și Mark H., *Monomerii*, Moscova, 1951, p. 72.
18. Wilde (de) M.C. și Smets G., *J. Polymer Sinience*, 1950, *5*, (2), 253.
19. White M.G. și Morsden J.W., *J. Phys Chem.*. 1920, *24*. 619.
20. Solomon O și Nuțescu E., *Lucrare nepublicată.*

UTILIZAREA CĂRBUNILOR ROMÎNEŞTI CA MATERIALE SCHIMBĂTOARE DE IONI

Ing. N. Zorio şi ing. B. Calmanovici

ÎNTRE materialele schimbătoare de ioni utilizate pentru epurarea apelor, anumiţi cărbuni de pămînt bruţi sau sulfonaţi şi-au găsit un domeniu larg de folosire, datorită preţului de cost scăzut şi a posibilităţii practic nelimitate de înlocuire a eventualelor pierderi de material din instalaţii.

Cunoscînd cele de mai sus s-au cercetat la ICECHIM, începînd din anul 1951, o serie de cărbuni naturali pentru a vedea eficacitatea lor ca materiale schimbătoare de ioni. S-au cercetat acele materiale care ar fi putut prezenta eficacitate, adică cărbunii care aveau grupe acide libere legate de scheletul insolubil al cărbunelui. Dintre materialele încercate, cărbunii naturali de Căpeni, Ilieni şi Vîrghici au arătat proprietăţi de schimbători de ioni. Aceste proprietăţi sînt datorate acizilor humici liberi şi humaţilor.

Încercările în pilot de laborator au arătat pentru cărbunii de Căpeni şi Ilieni următoarele caracteristici :

Tabela 1

CARACTERISTICILE CĂRBUNILOR DE CĂPENI ŞI ILIENI

Cărbunele încercat	Granulaţia mm	Viteza de masă m/h	Înălţimea stratului mm	Capacitatea t/grad/m³	Consum de sare %
Căpeni	0,6—1,2	3,4—5,1	1 200	500	500
Ilieni	0,6—1,2	3,4—5,1	600	500	500

Cărbunii de Căpeni sînt folosiţi într-o instalaţie industrială la o uzină de tractoare din anul 1954, precum şi la Bod. Cărbunii de Ilieni sînt folosiţi într-un filtru industrial la fabrica Ivănuşi Constantin*) şi vor fi folosiţi la fabrica „7 Noiembrie".

De asemenea, s-a proiectat o instalaţie pentru utilizarea acestor cărbuni de către un colectiv din Institutul de Studii şi Proiectări pentru Industria materialelor de Construcţii (ing. Andrieş şi ing. Diaconescu).

S-au făcut, de asemenea, încercări de sulfonare a cărbunilor naturali în vederea măririi eficacităţii lor prin introducerea în scheletul macromolecular al cărbunelui, în afara grupelor carboxilice existente, şi a unor grupe sulfonice.

Sulfonarea se face cu acid sulfuric oleum 50 %. Acidul se toarnă peste cărbune sub o uşoară agitare, în proporţie de 1,8 kg acid/kg de cărbune. Cărbunele este bine să fie cît mai uscat, pentru ca acidul să nu fie diluat datorită umidităţii cărbunelui. Datorită căldurii de reacţie, temperatura se ridică în timpul turnării acidului. Acest lucru nu a provocat dificultăţi în laborator însă credem că într-o instalaţie industrială va fi necesar să se prevadă vasul de

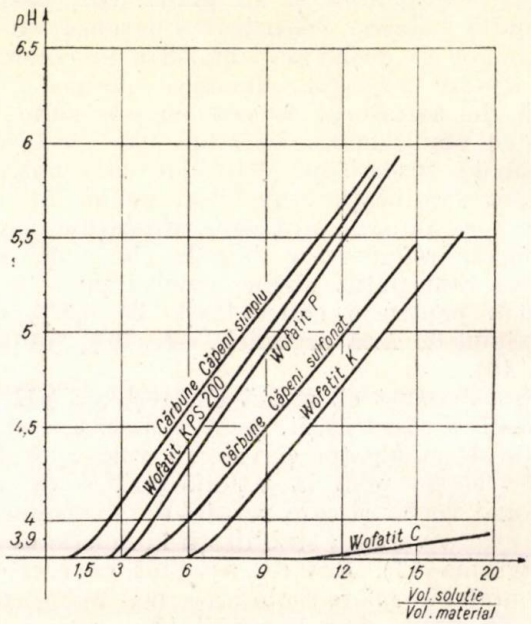


Fig. 1. Comparaţie între eficacităţile unor materiale schimbătoare naturale şi sintetice.

sulfonare cu manta sau serpentină de răcire. După sulfonare, materialul se toarnă peste ghiaţă şi se spală excesul de acid cu apă.

Sulfonarea se poate face în orice instalaţie de sulfonare clasică. De exemplu, se pot utiliza instalaţiile existente la fabricile de coloranţi şi intermediari. Deoarece nu am avut posibilitatea de a prepara cantităţi mari de cărbune sulfonat, încercările făcute cu cărbune sulfonat s-au limitat la încercări de laborator.

Cărbunii sulfonaţi au prezentat unele calităţi superioare altor materiale schimbătoare de ioni la purificarea zemurilor în industria zahărului. În fig. 1 se vede eficacitatea superioară a cărbunelui sulfonat indigen faţă de Wofatit P şi KPS 200 (produse străine). Purificarea zemurilor în industria zahărului se face în scopul îndepărtării din soluţia de zahăr a substanţelor străine, care prin prezenţa lor împiedică cristalizarea zahărului. Prezenţa substanţelor străine (nezahărului) face ca circa 10 % din zahărul extras dir

---

* La realizarea utilizării cărbunilor de Căpeni la o instalaţie industrială de la Oraşul Stalin a contribuit colectivul : dr. Gross, ing. Ciobanu, ing. Petrişor; iar la realizarea utilizării cărbunilor de Ilieni la Fabrica „Ivănuş Constantin", colectivul : ing. Criegler, ing. Pascali ing. Muscalu.

sfeclă să se piardă sub formă de melasă. Înlăturarea nezahărului se face printr-un ciclu complet, adică schimb de cationi completat cu schimb de anioni. Schimbul de cationi înlocuind cationii existenți în soluție cu hidrogen, prezintă pericolul invertirii zahărului, în special în cazul zemurilor calde. Din această cauză, literatura recomandă uneori trecerea mai întîi peste schimbătorii de anioni și apoi peste schimbători de cationi sau chiar combinații mai complicate între schimbul cationic și anionic.

În privința punctului din procesul de fabricație al zahărului în care trebuie introduși schimbători de ioni există următoarele posibilități : zeama de difuzie, zeama de predefecare, zeama de saturație II, siropul verde, melasa.

Introducerea în schimbătorii de ioni a zemei de difuzie prezintă avantajul că purificarea zemei se face la începutul fabricației, ceea ce ar permite evitarea operațiilor de purificare clasice. Dezavantajul constă în faptul că zeama conține substanțe gelatinoase care colmatează filtrele de schimbători de ioni și este la o temperatură ridicată la care pericolul de invertire este mare, de unde necesitatea de a răci zeama, ceea ce aduce pierderi de căldură.

Prin introducerea în schimbători de ioni a zemii de saturație a II-a avem avantajul că putem lucra cu o zeamă lipsită de impuritățile coloidale, care colmatează filtrele. De asemenea, prin înlăturarea calciului se evită formarea crustelor în evaporatoare mărindu-se durata de funcționare a acestora și micșorînd pierderile de căldură. În acest caz procesul tehnologic rămîne neschimbat.

Purificarea prin schimb de ioni a siropului verde prezintă interes deoarece în acest caz există posibilitatea teoretică de a face o purificare destul de avansată numai pe schimbători de cationi regenerați cu hidrogen, obținîndu-se un sirop care poate fi vîndut fabricilor de băuturi răcoritoare. Purificarea siropului verde în ciclul complet (schimb de cationi + schimb de anioni) poate duce la o reciclare în procesul de fabricare a zahărului ajungîndu-se pînă la dispariția totală a melasei.

Purificarea melasei prezintă interes atît pentru obținerea unui sirop mai puțin impur, din care să poată cristaliza o parte din zahăr,

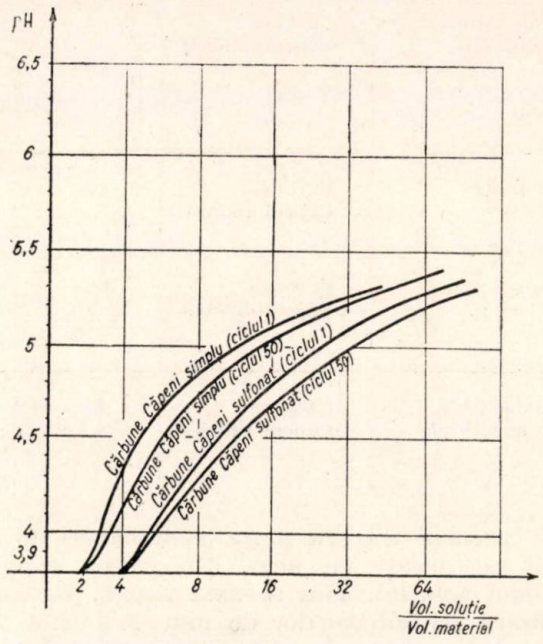


Fig. 2. Variația eficacității materialelor în timp.

cît și pentru obținerea unui sirop care să poată fi întrebuințat direct în cofetărie.

Materialele utilizate de noi și-au menținut eficacitatea și după 50 cicluri (fig. 2).

Tabela 2 rezumă posibilitățile de purificare a zemurilor din industria zahărului prin schimbul de ioni.

S-au făcut o serie de încercări de purificare a zemurilor din fabricația zahărului pe cărbuni sulfonați*). Principalele rezultate sînt date în tabela 3.

La purificarea zemurilor în industria zahărului un inconvenient important îl constituie invertirea care are loc la temperaturi ridi-

*) Pentru încercările cu zemuri în industria zahărului am avut concursul fabricii de zahăr Chitila, prin tov. ing. Schmidt și Gamulea.

Tabela 2

POSIBILITĂȚILE DE PURIFICARE A ZEMURILOR DIN INDUSTRIA ZAHĂRULUI PRIN SCHIMB DE IONI

Material tratat	Reducere crustă	Extracție zahăr	Puritate zahăr	Cantitate melasă	Calitatea melasei	Inversie zahăr	Faze eliminate
Zeamă de difuzie	da	mărită	ameliorată	micșorată	ameliorată	mică	carbonatare și parte din evaporare
Zeamă saturatia II-a	da	mărită	ameliorată	micșorată	ameliorată	mică	parte din evaporare
Sirop verde	nu	mărită	neschimbată	micșorată	ameliorată	foarte mic	parte din evaporare
Melasă	nu	mărită	neschimbată	micșorată	ameliorată	zero	niciuna

Tabela 3

REZULTATELE INCERCĂRILOR DE PURIFICARE A ZEMURILOR PE CĂRBUNI SULFONAŢI

Zeama asupra căreia s-a făcut încercarea	Material utilizat	Puritate		Volum zeamă pe volum de material schimbător de ioni	Observaţii
		iniţială	finală		
Suc saturaţia II-a	Cărbune Căpeni sulfonat	89	94,5	8,5 : 1	Incercarea este media rezultatelor obţinută pe o coloană de circa 20 cm înălţime şi 1 cm² secţiune, regenerată cu HCl.
Difuzie	Cărbune Căpeni sulfonat	85,2	89	4 : 1	Lungimea coloanei 60 cm; secţiunea 1 cm²; regenerare cu HCl.
Melasă diluată 1 : 7	Cărbune Căpeni sulfonat	61	66,7	6 : 1 raportat la soluţia diluată	Lungimea coloanei 25 cm; secţiunea 1 cm²; regenerare cu HCl.
Sirop verde diluat 1 :7	Cărbune Căpeni sulfonat	81,5	87	3 : 1 raportat la soluţia diluată	Lungimea coloanei 60 cm; secţiunea 1 cm²; regenerare cu HCl.

cate în cazul trecerii peste schimbători de cationi regeneraţi cu acid, din cauza scăderii *p*H-ului soluţiei. Din această cauză, în cazul utilizării schimbătorilor de ioni, zemurile trebuie răcite, ceea ce aduce o pierdere de căldură în fabricaţie fără a asigura eliminarea completă a pierderilor prin inversie. Aceste motive ne-au făcut să considerăm interesant de a încerca efectul de creştere a purităţii în cazul trecerii zemurilor peste materiale schimbătoare de cationi regenerate cu clorură de sodiu. În această eventualitate, în afară de avantajele arătate mai sus se poate evita atît aparatura antiacidă necesară în cazul regenerării cu acid, cît şi obligativitatea de a utiliza ulterior schimbători de anioni pentru corectarea *p*H-ului zemei. Încercările făcute de noi au arătat că zeama de saturaţie a II-a prezintă o creştere a purităţii de la 89,5 la 92 şi o înlăturare completă a calciului. Pentru siropul verde s-au făcut încercări la diluţii variind între 1 :2 pînă la 1 :7; în acest caz puritatea a crescut cu valori cuprinse între 2—10 procente puritate.

Promiţătoare s-a arătat şi utilizarea cărbunilor naturali la înlăturarea prin schimb de ioni a fierului şi a unor impurităţi care dădeau gust şi miros neplăcut vinurilor. Împreună cu tov. ing. Avramescu de la ICECHIM şi în colaborare cu un colectiv de la întreprinderea de şampanie „Zarea", condus de tov. ing. Băidăuş s-au făcut cîteva încercări de orientare. În aceste încercări s-a scos peste jumătate din cantitatea de fier aflată iniţial în vin, iar gustul şi mirosul neplăcut au dispărut aproape în întregime. S-au făcut încercări în paralel cu materiale sintetice Wofatit P şi Amberlit IR 120H. Încercările au arătat că purificarea pe cărbuni naturali duce la rezultate tot atît de bune ca pe Wofatit P şi numai cu puţin inferioare celor obţinute pe Amberlit. În afară de influenţa favorabilă asupra gustului, mirosului şi înlăturării metalelor grele, vinurile tratate au prezentat şi o claritate superioară. În afară de utilizările arătate mai sus, cărbunii naturali şi sulfonaţi vor putea înlocui cu succes schimbătorii de ioni sintetici în multe din utilizările lor. Am considerat de datoria noastră să facem cunoscută existenţa acestor materiale la noi în ţară pentru ca cei interesaţi să poată folosi rezultatul muncii noastre, punînd în valoare aceste resurse interne şi micşorînd importul.

★

Autorii mulţumesc pe această cale prof. Emil Bratu şi ing. Ilie Barbu pentru sprijinul pe care l-au primit.

Bibliografie

1. Astafiev şi Astafievna, *Za Economica Topliva*, nr. 1, 1946.
2. Benin C.S., *Sacharnaia Promîşlennosti*, nr. 10, 1950.
3. Benin şi Schneider, *Sach. Prom.* nr. 7, 1951.
4. Bonceard, *Sugar Ind.* Abs., nr. 10, 1952.
5. Dima M., *Analele Acad. R.P.R.* (Chimie), nr. 1, 1956, Secţia Iaşi.
6. Iapascurt V.V., *Sacharnaia Promîşlennosti*, nr. 4, 1951.
7. Kirk R.E. şi Othmer D.F. *Encyclopedia of Chem.* Tech. vol. V. 1952.
8. Kozlov A.V., şi Sandal D.L., *Sach Prom.* nr. 7, 1953.
9. Malski A. *Sach. Prom.* nr. 3, 1954.
10. Michener S.W. şi Roberts, *Ind Eng. Chem.*, pag. 643 1950.
11. Mindler A.B., *Ind. End. Chem.* pag. 1211, 1948.
12. Morini, *L'Industria Saccarifera italiana*, martie-aprilie 1954.
13. Ongaro, *Sacharnaia Promîşlennosti*, nr. 5, 1953.
14. Reabcicov şi Terentievna, *Sach. Prom.* nr. 10. 1951.
15. Reabcicov şi Terentievna, *Anal. Rom. Sov.* Chimie 2, 1953.
16. Strucci, Gliezzi, *Annali di Chimica* octombrie 1953.

PETROCHIMIA ÎN SERVICIUL PROTECȚIEI PLANTELOR

Dr. S. Petraşcu, Al. Polizu şi Margareta Baltac
Laureat al premiului de stat

Problema protecţiei culturilor agricole împotriva dăunătorilor a fost pusă şi rezolvată în oarecare măsură încă din antichitate. Istoria menţionează extrase de plante cu care stropind culturile, acestea sînt protejate de dăunători. Studiind aceste soluţii de stropit au fost descoperite o serie de insecticide vegetale ca nicotina, rothenona, piretrinele ş.a. La începutul secolului XX interesul pentru insecticidele vegetale a crescut considerabil, ceea ce a adus la descoperirea unui număr de plante insecticide folositoare pentru prelucrarea industrială.

Odată însă cu dezvoltarea industriei chimice, după primul război mondial, se alătură insecticidelor vegetale şi insecticidele de sinteză cu fluoruri anorganice, tiocianaţi şi nitroderivaţi organici.

Alte produse naturale introduse însă din secolul trecut în protecţia plantelor au fost distilatele uşoare din petrol. Astfel se menţionează petrolul lampant ca insecticid împotriva păduchilor ţestoşi la lămîi şi portocali. S-a constatat însă că acesta în stare nediluată producea vătămări la frunze şi fructe. De aceea s-a încercat şi stabilit că petrolul lampant diluat şi în stare emulsionabilă pierde acest defect păstrîndu-şi calitatea de insecticid [5].

La începutul secolului XX s-a constatat că uleiurile minerale lubrifiante posedă activitate insecticidă. Această descoperire a dat naştere la un nou grup de insecticide de contact, acela al uleiurilor emulsionabile.

În practica insecticidă cît şi în sinteza de substanţe pentru protecţia plantelor, fracţiunile petroliere au o deosebită însemnătate. În capitolele ce urmează trecem în revistă vastele utilizări ale componenţilor petrolului, cît şi posibilităţile pentru viitor în domeniul protecţiei plantelor.

Utilizări ca solvenţi

O primă utilizare a diferitelor fracţiuni de petrol în chimia insecticidelor a fost de mult timp întrebuinţarea lor ca solvent. Acestea fiind uşor absorbite prin tegument şi în special prin părţile lui grase (hidrocarburi aromatice), servesc ca vehicul al substanţei insecticide, aceasta putînd să pătrundă astfel în ţesut.

Petrolul lampant (fracţ. 180 ... 270°C) este utilizat ca solvent pentru o serie de insecticide ca piretrine, DDT, şi alte hidrocarburi clorurate. Pentru produse condiţionate utilizate pentru uz casnic se întrebuinţează fracţiuni de petrol dezodorizate [39,63].

Hidrocarburile aromatice pe lîngă daptul că au putere de pătrundere, posedă o toxicitate, aceasta scăzînd cu mărirea numărului de grupuri alifatice în felul următor:

Benzen > toluen > xilen > ..... > naftalen această proprietate fiind invers proporţională cu tensiunea de vaporizare.

Alte fracţiuni de petrol utilizate ca solvenţi sînt uleiurile uşoare. Astfel, piretrinele pătrund mult mai uşor în corpul insectei cînd sînt dizolvate în uleiuri minerale cu punct de fierbere şi viscozitate scăzută. Determinări pe organe izolate de insecta *Periplaneta americana* au arătat că uleiul de petrol (fracţ. 100 ... 150°C) pătrunde de patru ori mai repede decît petrolul lampant (fracţ. 200° ... 255°C) [9]. Soluţii de DDT în benzen sînt de 4—6 ori mai toxice pentru *Macrosiphum* decît suspensiile apoase din acest insecticid [66].

Adăogarea de parafine şi naftene la inden măreşte toxicitatea acestuia pentru *Cimex* [26]. Fenolul dizolvat în ulei de parafină rafinată paralizează insecta *Ixodes* mai rapid decît atunci cînd acesta se dizolvă în apă [11]. S-a constatat că în ce priveşte hirocarburile ciclice şi aromatice, ciclohexanul şi metilciclohexanul sînt tot atît de eficiente ca şi petrolul lampant pe cînd benzenul, toluenul şi xilenul sînt inferioare. Dintre parafine s-a constatat că cele mai bune sînt hidrocarburile între hexan şi decan în afară de uleiul de parafină medicinală care este prea vîscos [25].

Utilizări ca insecticide

Uleiurile lubrifiante posedă după unii cercetători proprietăţi fungicide [40, 41, 42]. După alte lucrări, proprietăţile fungicide ale uleiurilor nu ar exista, activitatea lor datorîndu-se numai peliculei protectoare formate la suprafaţa plantei.

O întrebuinţare mai largă a acestor fracţiuni este în domeniul insecticidelor. Fracţiunile petroliere, atît cele uşoare, cît şi cele grele, au proprietăţi insecticide [39, 51, 52]. Astfel, motorina cu punct de fierbere 260 ... 290°C este un bun larvicid pentru ţînţari.

Uleiurile minerale servesc ca insecticide de contact pentru a combate o serie de insecte ca *Aspidiotus perniciosus* (păduchele de San José), *Eulecanium corni* (păducele ţestos al prunului), *Doralis pomi* (păduchele verde al mărului), *Tetranychus althaeae* (păianjenul roşu al viţei de vie). Aceste uleiuri se folosesc pe scară mare în horticultură, atît în tratamentele de iarnă, cît şi în cele de vară [52].

În general pentruca uleiurile să posede proprietăţi toxice pentru insecte şi ouă, trebuie să aibă un punct de firbere şi o viscozitate anumită, să conţină cît mai multe hidrocarburi saturate, iar cele utilizate ca ovicide, o anumită proporţie de hidrocarburi aromatice.

După Pearce şi col. [48] uleiul mineral care ar avea proprietăţi insecticide optime atît pentru tratamentele de vară, cît şi pentru cele de iarnă are următoarele caracteristici:

Greutatea moleculară	340 ± 5
Viscozitate	26—35 cst/20°
Densitate $\left(d_4^{20}\right)$	.max. 0,840
Indice de refracţie $\left(n_D^{20}\right)$	min. 0,464
Reziduu nesulfonabil	.min. 92%
Punct de distilare pt. 50% din ulei	.188 ± 3°C
Interval de distilare pt. 90% . .	.6 ± 3°C

Uleiurile minerale provenite din petrol rominesc pot fi utilizate ca insecticide horticole de iarnă şi vară [49]. După cercetările efectuate la I.C.A.R. de către Petraşcu şi col. [49] caracteristicile uleiurilor provenite din uleiuri minerale de tip asfaltos şi parafinos sînt cele arătate în tabela nr. 1.

Tabela 1

	Tip asfaltos	Tip parafinos	
	iarnă	iarnă	vară
Densitate $\left(d_4^{20}\right)$	0,917—0,936	0,874—0,895	0,850—0,860
Viscozitate (20°C) °E	4—14	4—14	4—5

Uneori, uleiurile minerale se aplică în tratamente combinate cu alte insecticide ca arseniat de plumb, sulfat de nicotină, zeamă bordeleză, ş.a. Datorită însuşirilor specifice, ele pot fi utilizate şi ca suport pentru alte insecticide, mai puternice. Astfel pot fi întrebuinţate în preparatele emulsionabile de uleiuri minerale cu dinitro-ortocresol [20] hexaclorciclohexan, DDT, piretru, ş.a. [51].

Utilizări ca ierbicide

O altă utilizare a fracţiunilor petroliere este aceea de ierbicide de contact cu acţiune atît selectivă, cît şi totală. [43] Această proprietate este în funcţie de procentul de hidrocarburi aromatice. Astfel produse cu un conţinut de maximum

20% hidrocarburi aromatice, posedă acţiune selectivă fitotoxică faţă de plante, pe cînd derivaţi cu un conţinut de 40% hidrocarburi aromatice, se utilizează ca ierbicide cu acţiune totală. Uleiurile care conţin peste 70% hidrocarburi aromatice pot fi utilizate ca ierbicide complete pentru combaterea vegetaţiei de apă [6]. Pentru combaterea unor buruieni din semănături de morcov şi varză roşie au dat rezultate satisfăcătoare uleiuri fără hidrocarburi aromatice, care conţin alcani sau alcheni cu 10—18 atomi de carbon. Studii referitoare la toxicitatea uleiurilor au stabilit că aceasta creşte în modul următor :

parafine < olefine < naftene < compuşi aromatici [19,35], precum şi odată cu mărirea punctului de fierbere al compuşilor [35].

Utilizări în sinteze de insecto-fungicide

Datorită perspectivelor create prin avîntul luat de industria chimică în perioada dinaintea celui de al doilea război mondial, cît şi faptului că Europa a fost separată de celelalte continente producătoare de insecticide vegetale, s-a pus problema sintetizării de insecticide care să posede acţiune tot atît de puternică ca şi cele vegetale.

O sursă principală de materie primă pentru industria chimică în general este petrolul, sursă care satisface şi sinteza în domeniul insecticidelor organice.

Hidrocarburi alifatice

A. Prin substituirea de atomi de halogeni în hidrocarburi alifatice cu 1—4 atomi de carbon se obţin substanţe fumigante cu acţiune insecticidă. Din peste 300 de substanţe organice volatile încercate ca insecticide fumigante, 15 din cele 18 substanţe cele mai eficace, conţin clor. Toţi aceşti derivaţi sînt narcotici susceptibili de a provoca accidente hepatice şi nevritice. În aceşti fumiganţi analogii cu brom sînt cel puţin tot atît de toxici dacă nu mai mult decît analogii clorurati. Astfel, bromoformul este moderat toxic pentru insecte din genul *Aonidiella*, pe cînd cloroformul este numai slab toxic [15].

Se pare că o influenţă în mărirea gradului de toxicitate îl are policlorurarea (în cazul hidrocarburilor nesaturate); de asemenea hidrocarburile nesaturate halogenate, sînt superioare faţă de analogii saturaţi. Dăm mai jos după Brown [9], exemple de hidrocarburi alifatice halogenate, arătînd tocixitatea fumigantă pentru *Tribolium confusum*.

Tabela 2

Denumirea substanţei	Formula chimică	Cl 50 mg/l
Hexaclorpropen	$CCl_2 = CCl - CCl_3$	1,1
s-Heptaclorpropan . . .	$CCl_3 - CHCl - CCl_3$	2,5
2,3-Diclorpropen-1 .	$CH_2 = CHCl - CH_2Cl$	2,9
Hexaclorbutadien . . .	$CCl_2 = CCl - CCl = CCl_2$	4,0
as-Heptaclorpropan . .	$CCl_3 - CCl_2 - CHCl_2$	10,0
1,4-Diclorbutan . . .	$CH_2Cl - CH_2 - CH_2 - CH_2Cl$	11,0
Clorură de izocrotonil	$CH_2 = C(CH_3)CH_2Cl$	12,0
Dicloretilen	$CH_2Cl - CH_2Cl$	19,0
Diclorpropilen	$CH_2Cl - CHCl - CH_3$	40,0
1,1,1,-Tricloretan	$CCl_3 - CH_3$	66,0
Diclormetan	CH_2Cl_2	82,0
Tricloretilen	$CCl_2 = CHCl$	108,0
Cloroform	$CHCl_3$	157,0
Tetraclorură de carbon	CCl_4	185,0
Bromură de alil	$CH_2 = CH - CH_2Br$	9,0
Bromură de metil	CH_3Br	11,0
Bromură de izocrotonil	$CH_2 = C(CH_3) - CH_2Br$	14,0
Bromură de butil	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2Br$	100,0
Bromură de etil	$CH_3 - CH_2Br$	150,0

De asemenea pentaclor- şi hexacloretanul sînt insecticide toxice pentru *Musca domestica*, iar *s*-tetracloretanul pentru *Cimex*.

B. Nitroalcanele cu 1—4 atomi de carbon sînt insecticide fumigante puternice. În acest caz toxicitatea creşte cu greutatea moleculară. Prin clorurare, aceştia îşi măresc toxicitatea insecticidă. În tabela 3, se arată toxicitatea fumigantă pentru două insecte [9].

Tabela 3

Denumirea substanţei	Formula chimică	Cl 95 mg/l	
		Tribolium	Cimex
Nitroetan	$CH_3CH_2 - NO_2$	14	32
1-Nitropopan	$CH_3 - CH_2 - CH_2 \cdot NO_2$	16	20
1-Nitrobutan	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$	10	32
Cloropicrină	$CCl_3 \cdot NO_2$	4	5
1,1-diclor1-nitroetan	$CH_3 \cdot CCl_2\ NO_2$	12	8
1,1-diclor-1-nitropropan	$CH_3 - CH_2 - CCl_2 - NO_2$	11	—

C. Aminele alifatice cu un număr mic de atomi de carbon posedă proprietăţi fumigante, avînd acţiune insecticidă. Cele mai toxice au fost găsite di-*N*-octilamina pentru larve de *Musca* [24] şi triamilamina pentru insecte din genul *Pediculus* [17].

De asemenea, menţionăm ca substanţe cu acţiune insecticidă, sărurile de amoniu cvaternar.

D. Mercaptanii alifatici posedă şi ei proprietăţi insecticide fumigante. Astfel, etil şi *n*-butil mercaptanul sînt puternic toxici pentru *Sitophilus*, izobutil mercaptanul pentru *Aonidiella*, iar *n*-propil mercaptanul pentru *Limonius*.

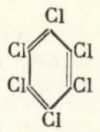
E. O altă grupă de fumiganţi cu acţiune insecticidă este grupa tiocianaţilor şi izotiocianaţilor alifatici. Astfel, etil-şi alil izotiocianatul sînt fumiganţi puternic toxici pentru *Limonius şi Aonidiella* [15]. În ultimul timp au apărut insecticidele cunoscute sub numele de Lethane care sînt derivaţi alchilici cu funcţiune tiocian şi care acţionează ca insecticide de contact. Majoritatea acestora pornesc de la o altă materie primă decît petrolul.

Hidrocarburi aromatice

Prin clorurarea benzenului apar o serie de insecticide dintre care unele deţin de mult timp primele locuri.

Diclorbenzenul orto- (lichid) para- (solid) obţinuţi prin uşoara clorurare a benzenului, sînt utilizaţi ca fumiganţi împotriva unor insecte ca *Melolontha vulgaris*, *Cochliomyia macellaria*, larve de *Musca domestica* şi pentru dezinfectarea de spaţii închise.

Hexaclorbenzenul (HCB) utilizat ca fungicid împotriva ciupercii *Tilletia foetens*, *Tilletia tritici*



Hexaclorciclohexanul este unul dintre insecticidele cele mai puternice cunoscute. Pînă în prezent s-au descoperit cinci izomeri, fiecare cu acţiune insecticidă diferită, alfa, beta, gamma, delta, epsilon, dintre care cel mai activ este izomerul gamma. Pentru comparaţie dăm în tabela 4, toxicităţile izomerilor pentru cîteva insecte [3,61].

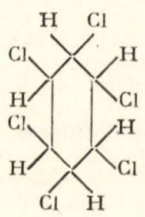
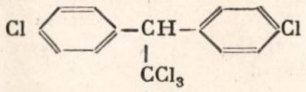


Tabela 4

Izomerul	C. granaria (reziduu)	M. domestica (reziduu)	A. aegypti (suspensie)
Alfa	900	> 10 000	> 1600
Beta	> 5000	—	—
Gamma	1	1	1
Delta	5500	1 300	1600
Epsilon	—	10 000	1500

Hexaclorciclohexanul este puternic activ împotriva multor *Orthopterae, Hymenopterae, Coleopterae* (*Eleateridae*), ș.a. [23, 34, 69].

Diclordifeniltricloretanul (DDT), stă alături de hexaclorciclohexan în ce privește scara activității insecticide;



p,p' DDT

Dintre toți izomerii; *pp'*, *op'*, *oo'*, primul este cel mai activ. În tabela 5 se arată toxicitățile izomerilor DDT-ului pentru cîteva insecte [9].

Tabela 5

Denumirea chimică	izomerul	P. humanus Cl–50	D. melanogaster Cl–50	H. hemoroidlis Cl–50
2,2 bis (*p*-clorfenil) 1,1,1,-tricloretan	*pp'*	0,3	1	0,001
2(*o*-clorfenil) 2-(*p*-clorfenil)1,1,-1 tricloretan	*op'*	5,5	145	> 0,1
2,2 bis (*o*-clorfenil) 1,1,1,-tricloretan	*oo'*	5–7,5	—	—

DDT-ul este activ pentru o serie de insecte din *Miridae* [62,68] *Aphidae* [8,10,23] *Coccidae* [16,57], *Tysanopterae* [13], *Phalaconidae* [7,8, 64] *Tortricidae* [55], ș.a.

De asemenea analogii DDT-ului ca:

Difluordifeniltricloretan DFDT.

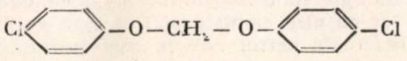
Dimetoxidifenildicloretan (Metoxiclor).

Diclordifenildicloretan (DDD).

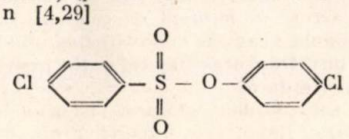
Dimetildifeniltricloretan (Metil-DDT) și alții posedă activitate insecticidă apropiată cu cea a DDT-ului. Astfel, DFDT este puternic toxic și mai activ decît DDT-ul față de insecte din genurile *Blattela, Oncopeltus* și *Tribolium* [46], metil-DDT față de *Carpocapsa* [60], iar metoxiclor [54,60] față de *Musca domestica* și *Culex*.

Unele substanțe înrudite cu DDT-ul posedă activitate împotriva unor insecte din ordinul *Acarinae*. Astfel sînt:

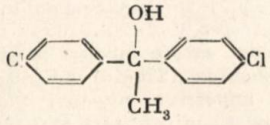
Bis (*p*-clorfenoxi) metan - (Neotran) [28]



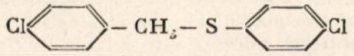
(*p*-clorfenil) (*p*-clorbenzen-sulfonat) Ovatran [4,29]



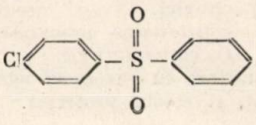
di (*p*-clorfenil) metilcarbinol



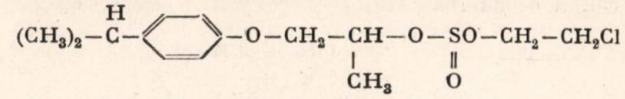
sulfura de *p*-clorfenil-*p*-clorbenzil [45]



p-clorfenil-fenil sulfona (Sulfenon)

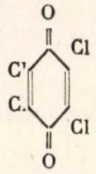


1-*p*-terț-butilfenoxi-izopropil 2-cloretil-sulfit (Aramit) [4,29]

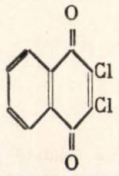


Din substanțele clorurate mai menționăm:

Tetraclorbenzochinona (Cloranil, Spergon) utilizat ca fungicid împotriva ciupercii *Phitophthora infestans* [56]

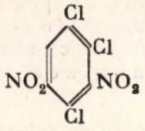


2,3-diclor-1,4-naftochinona (Phygon) utilizat ca fungicid împotriva ciupercii *Fusicladium dendriticum* și diferitelor specii de *Monilia*.

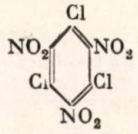


Dintre substanțele chimice utilizate pentru protecția plantelor merită atenție o serie de compuși nitrocloruraţi și anume [18]:

Tetraclor- și pentaclor-nitrobenzen (Tecnazen respectiv Brassicol) 1,2,4-triclor 3,5-dinitrobenzen (Brassisan) utilizat pentru dezinfecția solurilor împotriva ciupercii *Plasmodiophora brassicae*, care produce hernia rădăcinilor de varză.

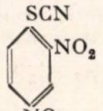


1,3,5-triclor-2,4,6-trinitrobenzen (Bulbosan) utilizat contra ciupercii *Cladosporium fulvum*.



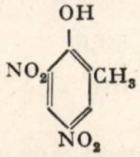
4-clornitrotoluen și 2-clor-6-nitrotoluen, care posedă activitate insecticidă [17, 65].

Tiociano- 2,4-dinitrobenzen [17,27] utilizat pentru combaterea ciupercii *Plasmopara viticola* care produce mana la vița de vie.

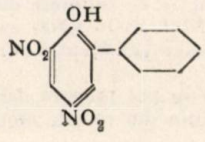


Pentaclorfenol este un bun protector împotriva putrezirii lemnului, și împotriva unor insecte din familia *Lychtidae*, larve de *Cerambicidae*, ș.a.

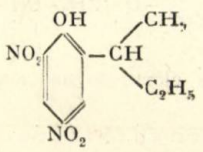
4,6-dinitro-ortocresol (DNOC) insecticid utilizat în tratamentele de iarnă împotriva insectei *Aspidiotus perniciosus*.



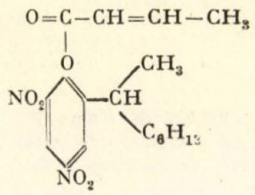
4,6-dinitro 2-ciclohexilfenol (DNOCPH) utilizat mpotriva insectelor *Cirphis unipuncta, Pieris rapae, Melanopus femur-rubrum* ș.a. [30]



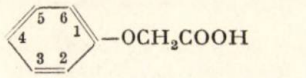
4,6-dinitro- 2-sec. butilfenol (DNOSBP DNBF) utilizat ca insecticid şi ca ierbicid contra rapiţei sălbatice în culturi de lucernă [70]



4.6-dinitrocaprilcrotonat utilizat ca acaricid şi fungicid [22]



Din această grupă fac parte citeva substanţe cu acţiune ierbicidă selectivă şi anume acizii fenoxiacetici cu formula generală



Acidul 2,4-diclorfenoxiacetic (2,4-D) utilizat în combaterea rapiţei sălbatice în culturile de lucernă, combaterea vegetaţiei de apă, ş.a. [70, 71].

Acidul 4- clor-2-metilfenoxiacetic (MCPA).

Acidul 4- clorfenoxiacetic.

Acidul 4-metilfenoxiacetic.

Utilizări în sinteza de substanţe tensioactive

Pentru condiţionarea preparatelor chimice folosite în protecţia plantelor se utilizează ca produse auxiliare substanţele tensioactive, care exercită în acest caz mai multe roluri şi anume : de agenţi de umectare, emulgatori, coloizi protectori şi adezivi [63].

Utilizînd ca materie primă petrolul, s-au preparat o serie de substanţe tensioactive dintre care unele şi-au găsit de mai bine de 10 ani întrebuinţări în condiţionarea insecticidelor.

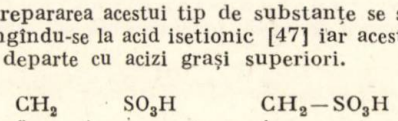
Astfel, plecînd de la oxidul de etilenă prin polimerizare se obţine polietilenglicolul, care eterificîndu-se cu un alcool gras superior [47] se obţin compuşi de tip „IGEPAL", „EMULFORE", ş.a., cu formula generală :

$$RO.(CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)x \ldots CH_2CH_2OH$$

Alţi derivaţi în a căror reacţie de formare intră şi etilena sînt substanţele de tip „IGEPON A" cu formula generală

$$RCOOCH_2CH_2SO_3Na$$

Pentru prepararea acestui tip de substanţe se sulfonează etilena ajungîndu-se la acid isetionic [47] iar acesta se esterifică mai departe cu acizi graşi superiori.

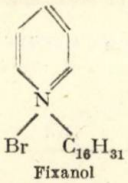


Acid isetionic

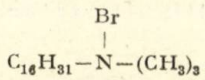
Din parafinele superioare prin sulfoclorurare se obţin MERSOLATI, care sînt sărurile de sodiu ale unor acizi alchil-sulfonici. Acestia se găsesc în compoziţia multor preparate insecticide emulsionabile ca DDT, HCH, ş.a.

Alcoolii graşi superiori obţinuţi prin oxidarea parafinelor [28] supuşi la o reacţie de sulfatare dau compuşi tensioactivi de tip „GARDINOL ($ROSO_3Na$), care datorită însuşirilor capilar active sînt indicaţi ca agenţi de umectare în preparatele anti-parazitare.

Din alcoolii graşi se pot prepara derivaţi halogenaţi care reacţionînd cu piridina sau cu alte amine terţiare conduc la compuşi cation activi de tip „FIXANOL (bromură de cetil piridinium) sau „CETAVLON" (bromură de cetil trimetil amoniu).



Fixanol



Cetavlon

Pentru a obţine acest tip de produşi se mai poate utiliza fracţiunea de hidrocarburi liniare ($C_{12}-C_{16}$) ce se găsesc în petrolul lampant rafinat, prin a căror clorurare [47] se obţin direct derivaţi halogenaţi.

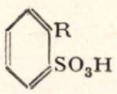
Sărurile acizilor naftenici sînt utilizaţe, de asemenea, ca emulgatori în special pentru uleiurile horticole.

O clasă de compuşi tensioactivi de mare importanţă este constituită de alchil-aril-sulfonaţii [36,37,38,44,50, 58,59]. Aceştia se prepară :

a) direct prin sulfonarea unei motorine asfaltoase sau a unui ulei Spindel obţinîndu-se acizi alchil-aril-β-sulfonici (magahoni) ;

b) prin sinteză, adică prin alchilarea unui nucleu aromatic urmat apoi de o reacţie de sulfonare.

Reprezentanţi ai acestei clase sînt alchil-benzen sulfonatul de sodiu cu formula generală



R = radical alchilic cu $C_{12}-C_{16}$
şi butil naftalen sulfonatul de sodiu (Nekal).

Realizări în ţara noastră

Din atît de vaste posibilităţi existente, pînă în prezent la noi s-a lucrat prea puţin.

În anul 1949, un colectiv al Academiei R.P.R., a luat în studiu problema cu scopul de a stabili caracteristicile uleiurilor minerale româneşti de maximă eficienţă biologică, precum şi de a găsi cei mai buni emulgatori pentru a putea fi fabricaţi cu materie primă din ţară. Corelaţiile stabilite în perioada următoare, între acţiunea biologică şi o serie de însuşiri fizico-chimice au permis să se precizeze două tipuri de uleiuri minerale pentru tratamentele de iarnă şi un tip pentru tratamentele de vară [49] ale căror caracteristici au fost date anterior. După încercări biologice şi obţinerea de rezultate satisfăcătoare, în anul 1954 a intrat în fabricaţie un preparat de ulei emulsionabil care are ca emulgator naftenat de sodiu, iar un ulei emulsionabil de vară cu emulgator de acizi sulfonici din petrol este în curs de industrializare.

Un alt produs preparat în ţară în cantităţi mici este dinitro-sec. butil-fenol experimentat sub formă de emulsie, atît ca insecticid, cît şi ca ierbicid de contact. Deoarece acest compus nu prezintă avantaje deosebite faţă de alte substanţe, şi este toxic, întrebuinţarea lui, cel puţin pentru momentul de faţă, este mai redusă.

Din grupa substanţelor clorurate menţionăm : hexaclorbenzenul, utilizat împotriva ciupercilor din genul *Tilletia*. Din 1952, acest compus se fabrică într-o instalaţie pilot.

Hexaclorciclohexanul a fost preparat pentru prima dată la noi în anul 1946 [67] ; de curînd s-a pus în funcţiune o staţie pilot pentru fabricarea lindanului după un procedeu nou.

DDT-ul a început să fie fabricat în anul 1956.

Tiocianodinitrobenzen (Tiodin) utilizat ca înlocuitor al zemei bordeleze împotriva ciupercii *Plasmopara viticola*, se fabrică deocamdată în cantităţi mici.

Acidul 2,4 - diclorfenoxiacetic preparat în cantităţi mici din anul 1952, se fabrică pe scară pilot din anul 1954.

Acizii 4-clorfenoxiacetic şi 4-clor-2-metilfenoxiacetic se prepară în cantităţi mici.

Ca substanţe auxiliare se fabrică în ţară :

Detergent Vega, care conţine sub formă de sare de amoniu acizii alchil-aril-β-sulfonici. Acest produs este tot mai mult folosit în condiţionarea preparatelor emulsionabile ca DDT, HCH, 2,4-D, carbamaţi ş.a.

Nekalul este utilizat cu succes în soluţiile de stropit în deosebi ca muiant, şi coloid protector.

Naftenații de sodiu, potasiu și trietanolamină sînt utilizați în special ca emulgatori pentru uleiurile horticole de iarnă.

Realizările de pînă acum la noi în țară, deși puține la număr în domeniul protecției plantelor ne fac să prevedem o extindere largă a posibilităților de utilizare a produselor petroliere.

O serie de colective din Institutele de Cercetări ale Academiei R.P.R. și Institutele de cercetări departamentale lucrează pentru a pune la punct sinteze de noi substanțe cu acțiune insecto-fugicidă. De asemenea, două colective și anume unul la ICECHIM și altul la Facultatea de Chimie București condus de prof. I.V. Nicolescu lucrează pentru a pune la punct sinteze de compuși alchil-aril-sulfonici plecînd de la materii prime diferite.

Aceste cercetări de laborator vor pune la punct procese tehnologice pentru obținerea de noi preparate cu acțiune insecto-fungicidă satisfăcînd, cerințele agriculturii și altor consumatori.

Bibliografie

1. Anastasiu St., Jelescu E., Weissberg A., *Revista de Chimie*, 5, 283, 1956.
2. Baldacci R., *Chimica e l'Industria XXXI*, 10, 363, 1949.
3. Back *R. Contrib. Boyce Thomson Inst.*, 16, 451, 1951.
4. Barnes M., *J. Econ. Entomol.*, 44, 672, 1951.
5. Bei-Bienko G. I., Bogdanov-Katicov N. N., Falkenstein B. I. Cigarev G. A., Scegolev V. V., *Seliscohoziaistvennaia entomologhia*, Moscova Leningrad, 1949.
6. Bell J., Naron W. *Agric. Chem.* V, 5, 47, 96, 1950.
7. Bottger S. T., Levin C., *J. Econ. Enton.*, 39, 539, 41, 1946.
8. Brooks J. W., Anderson L. D., *J. Econ. Entom*, 40, 220—8, 1947.
9. Brown A. W. A., *Institut Control Chemicals*, New York, 1951.
10. Bruce W. N., Tauber O. E., *J. Econ. Entom.*, 38, 459—41, 1945.
11. Burtt E. T., *Ann. Appl. Biol.* 32, 247—60, 1945.
12. Cernojukov N. I., Obriadcicov S. N., *Chimia țițeiului și gazelor din țiței*, Traducere Ed. tehnică, București, 1951.
13. Champman A. J., Richmond C. A., Fife L. C., *J. Econ. Entom*, 40, 574—576, 1947.
14. Cristol S. T., Haller H., Lindquist A., *Science*, 104, 343, 1946.
15. Cupples H. L., Yust H. R., Hiley J., *J. Econ. Entom.*, 29, 611-15, 1936.
16. Deay H. O., Ulman P. F., *J. Econ. Entom*, 41, 506, 1949.
17. Eddy G. W., Carson N. B., *J. Econ Entom* 39, 763-7, 1946.
18. Fabre R., Raoul Y., *Manuel de Phytopharmacie Tom.* III, Paris, 1949.
19. Garrignes R., Buu Ng Hoi, Cagniant P., *C. R., Acad. Sci.* 234,553, 1952.
20. Grou E., *Anal. Inst. de Cerc. Agron.* Seria Nouă XXII, 3, 1952—1953.
21. Gurwitsch L., *Les bases scientifiques du traitement des huiles minérales*. Paris-Liége, 1925.
22. Hester W., Hill D., Craig W. *Us. Pat.*, 2,526.660. 1950.
23. Hill R. E., Hixson E., *J. Econ Entom.*, 40, 137—8, 1947.
24. Hoskins W. M., Bloxham H. P., Van Ess M W., *J. Econ. Entom* 33, 875—81, 1940.
25. Hurst A., *Nature* 152, 292—6, 1943.
26. Hurst A., *Nature*, 145, 462—3, 1940.
27. Horsfall J. G., *Principles of fungicidal action*. New-York, 1956.
28. Jeppson L., *J. Econ. Entom.* 44, 328, 1951.
29. Jeppson L., *J. Econ. Entom*, 44, 823, 1951.
30. Kagy J., *J. Econ Entom.*, 29, 397, 1936.
31. Klang M., Esanu-Scheuerman F., *Revista de Chimie*, 8, 462, 1956.
32. Konovalov M., *Chem. Ztg.*, 1890, XIV, 113, 1945.
33. Lawrence C., *Surface active quaternary amonium germicides*, New York, 1950.
34. List G. M., Moerner J. L., *J. Econ. Entom.*, 40, 138, 1947.
35. March R., *Nature* 169, 814, 1952.
36. Markovnikov V. V., *J. Russ. Fiz. Him. Obs.*, 1892, 24, 141.
37. Markovnikov V. V., Rudevici V., *J. Russ Fiz., Him., Obs.* 1898, 30, 586.
38. Markovnikov V. V., Spady J., *Ber. d. Chem. Ges.* 1887, 20, 1850.
39. Martin H., *The scientific principles of plant protection*, London, 1940.
40. Martin H., Salmon E. S. *J. Agric. Sci.* 21.638, 1931.
41. Martin H., Salmon E. S., *J. Agric. Sci.*, 23, 228, 1943.
40. Mc Whorter F. P., *Phytopath.*, 17, 201, 1927.
43. Melnikov N. N., Baskakov I. A., *Uspehi himii* XXIII, 142—98, 1934.
44. Menșutchin B. N., Wolf M. B., *Neftianoe Koz.*, 13, 340, 1927.
45. Matcalf R., *J. Econ. Entom.*, 41, 875, 1948.
46. Matcalf R., *J. Econ. Entom.*, 41, 416—21, 1948.
47. Nenițescu C. D., *Tratat elementar de Chimie organică*, București, Ed. IV, I, 679, 1956.
48. Pearce G. W., Chapman P. J., Frear D. E. H., *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40, 284—92.
49. Petrașcu S., Săvescu A., Manolache C., Săvulescu A., Hulea A., *Bul. științific.*, Secț. St. Biol. Agr. Geol. Geog. IV, 217—278, 1952.
50. Petrov A. D., Isacenko V. B., Goriței caia D. V., *Vestnic Zasc. Rast.* SSSR, 1931, III, 189.
51. Poliakov I. M., *Lucrările Congresului Internațional de Fitopatologie, Entomologie și Protecția plantelor din București*, 1949, I, 1950, II, 1951, București.
52. Popova A., Georgobiani T., *Aplicarea emulsiilor de uleiuri de petrol și de huilă în combaterea paraziților culturilor agricole*, Moscova 1939.
53. Pots S. F. și colab., *J. Econ. Entom.*, 38, 497, 1945.
54. Prill E. A., Hartzell A., Arthur J. M., *Science*, 101.464, 1945.
55. Pussard R., *C. R. Acad. Agr. France*, 32, 695—99, 1946.
56. Raucourt M., Sayegh D., *Phytoma*, 39, 1952.
57. Romney V. E., *J. Econ. Entom*, 40, 480—83, 1947.
58. Rudevici V., *J. Russ., Fiz. Him. Obs.* 1893, 25, 385.
59. Șestakov P. I., Rabinovici A. R., *J. Russ. Fiz. Him. Obs.*, 1913, 45, 664.
60. Siegler E. H., Gertler S. I., *J. Econ. Entom.*, 37, 473, 1944.
61. Slade R., *Chemistry Industry*, 314, 1945.
62. Snapp O. I., *J. Econ. Entom.*, 40, 135—36, 1947.
63. Sorauer P., Appel O., *Handbuch der Pflanzenkrankheiten*, Ed. VI, Berlin, 1939.
64. Sun Y. P., Rawlins W. A., Norton L.B., *J. Econ. Entom.* 41, 91—97, 1948.
65. Swingle M. C., Gahan J. B., Mayer E. I., *J. Econ. Entom.* 37, 70—4, 1944.
66. Tattersfield F., Potter C., Gillham E. M., *Bull. Ent. Res.* 37, 497—502, 1947.
67. Vîntu V., *Mon. Petrolului Romîn*, martie—aprilie, 1947.
68. Wene G. P., *J. Econ. Entom.* 40, 675—679. 1947.
69. Weimann C. J., Décker J. C., Bigger J. H., *J. Econ. Entom.*, 40, 91—97, 1947.
70. Zahariadi C., Casian A., *Com. Acad. R. P. R.*, III, 1—2, 1953.
71. Zahariadi C., Leontescu N., Popovici P., Popovici V., *Com. Acad. R.P.R.*, VI, 4, 1956.

STUDIU TEHNICO-ECONOMIC ASUPRA FABRICĂRII PĂMÎNTULUI DECOLORANT DIN SERPENTINE

A. S. Banciu

SARCINILE care au stat în faţa industriei noastre chimice în cadrul primului cincinal au fost realizate cu succes. Industria chimică a crescut în anul 1955 de 3 ori faţă de 1950 şi de 8 ori faţă de anul 1938.

Astăzi, aceste succese nu sînt însă, decît punctele de plecare pentru altele şi mai importante ce trebuie realizate în noul cincinal. Într-adevăr, creşterea masivă a producţiei industriale în sectoarele petrolifer şi metalurgic au pus industriei chimice, rezolvarea cît mai neîntîrziată a două probleme noi, devenite de vie actualitate :

1. Realizarea în ţară de oxid de magneziu, necesar la fabricarea materialului refractar din industria siderurgică.

2. Mărirea masivă a producţiei de pămînt decolorant cerut mai ales la rafinările uleiurilor din industria petrolieră şi cea alimentară.

Dar în economia planificată a statului nostru, Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei a prevăzut din timp, nu numai apariţia acestor nevoi, ci mai mult, ele au fost planificate şi studiate în ultimii ani în fază de laborator, iar unele chiar în pilot.

Revista de Chimie A.S.I.T. a pus din timp la dispoziţie coloanele sale, acestor importante probleme şi astăzi ştim că s-au studiat cinci procedee pentru obţinerea oxidului de magneziu din dolomită şi alte cinci procedee pentru obţinerea oxidului de magneziu din serpentine. În trei din ultimile procedee s-a studiat o valorificare mai complexă a serpentinelor, nu numai pentru obţinerea de oxid de magneziu, ci şi de pămînt decolorant şi alţi produşi.

Aceste procedee, de care ne ocupăm în cele ce urmează, şi care toate au fost studiate la ICECHIM, au la bază :

1. Atacul serpentinelor cu acid clorhidric.

2. Atacul serpentinelor cu acid sulfuric. Ambele aceste procedee au fost studiate de tov. ingineri Kalman, Ropceanu, Potop, Man, sub conducerea ştiinţifică a regretatului Acad. Prof. Spacu.

3. Atacul serpentinelor cu gaze sărace în SO_2, studiat recent de colectivul ing. Ropceanu-Strugaru-Geller.

4. Metoda electrochimică, ing. O. Creangă.

În acest studiu sarcina noastră este, ca din procedeele de mai sus, să se analizeze şi să se recomande pentru trecerea în fabricaţie industrială a aceluia care este impus de rentabilitatea economică şi care se adaptează mai bine specificului producţiei noastre industriale în perioada de dezvoltare în care se găseşte.

*

Producţia de pămînt decolorant pe bază de bentonite nu mai poate asigura nevoile mereu crescînde ale industriei noastre petrolifere şi alimentare din al doilea cincinal. De aceea, trebuie să avem în vedere faptul că în ţara noastră, în afară de bentonită avem şi altă sursă importantă care poate fi folosită pentru fabricarea de pămînt decolorant, serpentinele, din care avem resurse considerabile.

De asemenea, nu trebuie neglijate nici posibilităţile de export masiv de pămînt decolorant, nu numai în ţările vecine în care exportam şi înainte, ci mai ales spre orientul apropiat unde producţia de petrol a făcut salturi mari după război (Arabia Saudită, Irak, Egipt etc.) şi unde cererile de pămînt decolorant devin tot mai ferme.

Evident, pămîntul decolorant obţinut din serpentine nu poate suporta singur marile cheltuieli de investiţii şi prelucrare, de aceea, faptul că din serpentine se pot realiza concomitent sau ca subprodusi şi oxid de magneziu, sulfat de magneziu, nămol fier-nichel, pigmenţi de fier, eventual oxigen şi hidrogen, este de natură să facă rentabilă această fabricaţie, prin valorificarea multiplă a materiei prime.

Socotim necesară o scurtă analiză economică asupra acestor procedee şi apoi, pe baza ei, să căutăm a trage concluzii asupra avantajelor şi dezavantajelor fiecărei metode şi să trecem apoi la recomandarea celei mai potrivite pentru a fi aplicate în împrejurările actuale pentru proiectarea industrialului.

Desigur problema preţului de cost al pămîntului decolorant rezultat din diferitele procedee este cel mai important argument în favoarea unui anumit procedeu, dar vrem să menţionăm că nu este singurul hotărîtor, Pentru alegerea metodei de fabricaţie celei mai adecvate trebuie să avem în vedere şi :

— disponibilul indigen de materii prime, auxiliare şi utilităţi ;

— care din aceste procedee se poate realiza mai repede şi cu investiţii mai mici ;

— dacă aparatura industrială se poate construi complet în ţară ;

— dacă se poate realiza direct o instalaţie industrială sau numai semiindustrială ;

— dacă se poate realiza o capacitate de producţie care să acopere toate nevoile interne şi să dea şi un disponibil pentru export;

— care procedeu dă o valorificare mai complexă a serpentinelor şi poate duce şi la obţinerea altor produse care sînt necesare economiei naţionale.

*

Nevoile de pămînt decolorant ale ţării noastre, sînt în creştere masivă. Producţia actuală a Uzinelor Baia-Mare, chiar prin mărirea instalaţiilor existente, nu vor putea ţine pasul cu creşterea necesităţilor. Ar rămîne în permanenţă un deficit de 3 000—4 000 t/an. Cum se studiază în prezent şi proiectarea unei instalaţii complet noi şi în altă parte a ţării, însă tot pe bază de bentonită, credem cu tot costul mai ridicat al investiţiilor, că este mai important să se construiască o fabrică de pămînt decolorant pe bază de serpentine pentru că astfel se vor obţine şi alţi produşi importanţi şi necesari industriei noastre.

Astfel socotim necesar de a schiţa cîteva din efectele ce s-ar obţine în economia naţională prin valorificarea complexă a serpentinelor, şi pe care le redăm în cifre şi în tabela 1.

Tabela 1

TOTALUL PRODUŞILOR PUSI LA DISPOZIŢIA ECONOMIEI NAŢIONALE ÎN TIMP DE UN AN DE O INSTALAŢIE DE PĂMÎNT DECOLORANT, CU O CAPACITATE DE PRODUCŢIE DE 10 000 t/an

Denumirea produsului	Unitatea de măsură	Denumirea procedeului			
		Acid clorhidric	Acid sulfuric	SO_2	Electrochimic
Pămînt decolorant	t	10 000	10 000	10 000	10 000
Oxid de magneziu	t	5 000	5 000	5 000	5 000
Nămol fier-nichel	t	1 000	1 000	1 000	1 000
SO_2 de 7 % calculat în 100 %	t	—	—	11 000	—
Oxigen	m^3	—	—	—	1 500 000
Hidrogen	m^3	—	—	—	3 000 000

În afară de cele 10 000 t de pămînt decolorant pe an, pentru care s-au calculat cheltuieli de investiţii pentru toate procedele analizate, ar rezulta şi cantităţi importante şi necesare economiei naţionale din următorii produşi:

— *5 000 t oxid de magneziu*, importantă materie primă la fabricarea materialului refractar în industria metalurgică şi care este folosit şi ca material auxiliar în fabricarea cauciucului, a cimentului Sorel şi în industria farmaceutică. Calitatea oxidului de magneziu rezultat depăşeşte din plin cerinţele STAS-ului respectiv. Necesarul actual al ţării noastre este de aproximativ 10 000 t/an*), dar în anul 1960, avînd în vedere creşterea producţiei de oţel, necesarul va fi de cel puţin dublu (20 000 t). Întrucît oxidul de magneziu nu se fabrică în ţară, întreaga cantitate provine din import — la preţul de 540 lei/t — rezultă astfel că o fabrică de pămînt decolorant ar acoperi şi aproape jumătate din nevoile actuale de oxid de magneziu, făcîndu-se şi o economie de devize echivalente la 2 700 000 lei pe an, ceea ce socotim că nu este puţin.

— *1 000 t nămol fier-nichel.* Se realizează astfel o concentrare a nichelului, care în serpentine se găseşte în proporţie de abia 0,2 %, şi atinge 4 % în acest nămol şi poate fi folosit la fabricarea fontelor speciale, material extrem de important în siderurgia modernă prin calităţile speciale pe care le imprimă prezenţa nichelului metal care este deficitar în întreaga Europă.

— Procedeul cu bioxid de sulf mai dă şi 11 000 t de SO_2 (7 %) (calculat în 100 %) care se poate folosi la fabricarea a 16 000 t acid sulfuric, sector în care producţia noastră trebuie încontinuu mărită.

— Procedeul electrochimic mai dă şi 1 500 000 m^3 oxigen, care ar contribui masiv la acoperirea necesarului nostru de oxigen şi de asemenea 3 000 000 m^3 de hidrogen, care va putea fi folosit în industria chimică de sinteză organică.

*

Valorificarea serpentinelor după toate aceste procedee se face pe două căi: cea chimică şi cea electrochimică.

Procedeele chimice, fie cu acid sulfuric, acid clorhidric sau SO_2 sînt oarecum asemănătoare, cu diferenţa că oxizii metalici conţinuţi în serpentină (Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, NiO etc.) sînt trecuţi sub formă de sulfaţi sau cloruri după cum agentul de atac este acidul sulfuric sau clorhidric.

Sulfatul de magneziu sau clorura de magneziu rezultate sînt deshidratate şi apoi descompuse termic pentru a se obţine oxid de magneziu şi SO_2 sau acid clorhidric (eventual clor), care apoi sînt recirculate în instalaţie, pentru a fi folosite la atacul altor cantităţi de serpentine. Insolubilul rezultat, care după spălare şi uscare se transformă în pămînt decolorant, este silicea poroasă.

În variantele chimice remarcăm de la început o serie de operaţiuni care toate se traduc printr-un consum de calorii: calcinarea serpentinei, evaporarea de mari cantităţi de lichid, deshidratarea sulfatului de magneziu sau clorurii de magneziu, disocierea termică a acestora şi în sfîrşit uscarea insolubilului care va da pămîntul decolorant.

Acest necesar de calorii, dacă ar fi acoperit cu abur produs de păcură, operaţiunea ar fi prea costisitoare pentru a putea fi rentabilă, întrucît numai pentru evaporarea a 22 m^3 apă ar trebui 30 t abur şi deci 6 000 kg păcură. Ea devine abordabilă folosind gaz metan, sau arzător scufundat, care scade consumul de combustibil la mai puţin de jumătate.

*) Vezi Revista de Chimie A.S.I.T., nr. 8/1955, pag. 425.

Tabela 2 ne arată necesarul de combustibil pentru aceste procedee, atît în varianta păcură, cît şi în cea de gaz metan în alternativa arzătorului scufundat, iar în tabela 3 se dă consumul total de energie pentru o tonă de pămînt decolorant, produsă de păcură (sau de gaz metan) abur şi kWh, calculate şi în combustibil convenţional, pentru fiecare procedeu (un kg combustibil convenţional este egal cu 7 000 kcal). Reiese astfel că cea mai mică cantitate de energie este necesară în procedeul electrochimic. Diferenţa între cantitatea de combustibil convenţional dintre procedeul electrochimic şi cele chimice provine din cauza evaporărilor mari de apă ce sînt necesare în variantele chimice.

Am arătat că preţul de cost al pămîntului decolorant rezultat este elementul cel mai important pentru aprecierea rentabilităţii metodei alese. El este determinat în bună parte de valoarea investiţiilor necesare. În această direcţie, specialiştii ICEPROM-ului au făcut un documentat studiu din care au luat o parte a cifrelor ce urmează, iar altele au fost extrapolate din studiul ing. A. Apostolide despre aspectul economic al oxidului de magneziu (Revista de Chimie nr. 8/1955).

Întrucît numai procedeul electrochimic a fost experimentat în pilot şi parţial cel cu acid sulfuric, iar celelalte numai în fază de laborator, adaptînd investiţiile şi la aceste procedee, pentru care nu există încă nici cel puţin proiectul de pilot, am căutat să facem cît mai puţine erori.

Tabela 4 cuprinde valoarea investiţiilor pentru procedeele ce analizăm. Reies de la început investiţiile mari de la procedeul cu acid sulfuric, unde instalaţiile pentru fabricarea acestui acid reprezintă jumătate din totalul cheltuielilor. De asemenea, la procedeul electrochimic sînt costisitoare instalaţiile de alimentare cu energie electrică — deşi am luat varianta cea mai ieftină, racordarea la o linie de curent existentă — şi reprezintă un sfert din totalul investiţiei.

Este de remarcat consumul mare de curent electric în procedeul electro-chimic, care la preţul actual (de 0,34 lei/kWh) reprezintă 40 %

Tabela 2

NECESARUL DE COMBUSTIBIL LICHID ŞI GAZOS ÎN PROCEDEELE CHIMICE PENTRU FABRICAREA A 1 TONĂ PĂMÎNT DECOLORANT

Operaţii	kcal necesare în mii	Combustibil necesar			
		Procedeul H_2SO_4 sau SO_2		Procedeul HCl	
		păcură kg	gaz m³	păcură kg	gaz m³
Calcinarea a 2,5 t serpentine	1 860	186	237	186	237
Evaporarea a 22 m³ apă	17 600	1 760	2 200	1 760	2 200
Disocierea $MgCl_2$	1 540	—	—	154	193
$MgSO_4$	4 540	454	568	—	—
Uscarea a una tonă pămînt decolorant	1 000	100	125	100	125
Total . . .		2 500	3 130	2 200	2 755
Costul combustibilului în lei/t pămînt decolorant	—	562,5	313	495	275,50

Tabela 3

TOTALUL ENERGIEI NECESARE PENTRU FABRICAREA UNEI TONE DE PĂMÎNT DECOLORANT DUPĂ DIFERITE PROCEDEE-EXPRIMAT ÎN COMBUSTIBIL CONVENŢIONAL

Denumirea procedeului	Consumuri specifice			Transformări în combustibil convenţional kg	Total combustibil convenţional kg
	Combustibil păcură în kg sau gaz metan în m³	Abur kg	kWh		
1. Acid clorhidric	2 200 kg păcură sau 2 755 m³ gaz	3 000	150	4 060 *c* 345 *a* 75 *k*	4 480
2. Acid sulfuric	2 500 kg păcură sau 3 130 m³ gaz	3 000	150	4 500 *c* 345 *a* 75 *k*	4 920
3. SO_2	2 500 kg păcură sau 3 130 m³ gaz	3 000	300	4 500 *c* 345 *a* 150 *k*	4 995
4. Electrochimic	520 kg păcură sau 650 m³ gaz	3 000	3 900	936 *c* 345 *a* 1 950 *k*	4 231

EXPLICAŢII

A. Factorii de transformare în combustibil convenţional după Ignat I. Saphier: „Introducere în economia energeticii" Ed. de Stat 1955:
1 kg păcură = 1,80 kg combustibil convenţional
1 m³ gaz metan = 1,44 kg combustibil convenţional
1 kg abur (normal) = 0,115 kg combustibil convenţional
1 kWh = 0,5 kg combustibil convenţional

B. *c* = combustibil convenţional provenit din transformarea păcurii sau gazului metan
a = combustibil convenţional provenit din transformarea aburului
k = combustibil convenţional provenit din transformarea kWh.

Tabela 4

VALOAREA INVESTIŢIILOR (ÎN MII LEI)

Obiecte de investiţii	Procedeul				
	Baia — Mare sau Uzina de plumb			Combinatul Chimic nr. 2	
	Acid clorhidric	Acidul sulfuric	SO_2	Electrochimic	Acid clorhidric
Construcţii şi amenajări	25 000	31 500	25 000	35 500	31 500
Utilaje şi agregate	20 000	20 000	20 000	24 000	20 000
Alimentare electrică	5 000	5 500	5 000	25 500	5 500
Diverse	13 800	11 000	13 800	23 700	17 500
Fabrică de acid sulfuric	—	70 000	—	—	—
TOTAL	63 800	138000	63 800	108700	74 500
Cota de amortizare	7 %	7 %	7 %	7 %	7 %
Cota de amortizare anuală	4 470	9 660	4 470	7 610	5 210
Cota de amortizare pentru 1 t pămînt decolorant, în lei	447	960	447	761	521

Tabela 5

PREȚUL DE COST PENTRU 1 t DE PĂMÎNT DECOLORANT

Nr. crt	Elementele prețului de cost	U/M	Amplasarea la Baia Mare sau Uzina de plumb									Amplasarea la Combinatul Chimic nr. 2				
			Preț unitar lei	Sondafin		Acid clorhidric		Acid sulfuric		SO_2		Preț unitar	Electrochimic		Acid clorhidric	
				Cons. spec.	Valori lei	Cons. spec.	Valori lei	Cons. spec.	Valori lei	Cons. spec.	Valori lei	lei	Cons. spec.	Valori lei	Cons. spec.	Valori lei
	I. *Materii prime auxiliare*															
1	Serpentine	t	131,00	—	—	2,5	327,50	2,5	327,50	2,5	327,50	131,00	2,5	327,50	2,5	327,50
2	Bentonită	t	283,00	2,4	684	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	Acid clorhidric	t	620,00		9	0,12	74,40	—	—	—	—	930,00	—	—	0,12	111,60
4	Acid clorhidric reciclat	t	120,00	—	—	1,00	120,00	—	—	—	—	120,00	—	—	1,00	120,00
5	Acid sulfuric	t	593,00	0,60	348	—	—	0,15	89,95	—	—	593,00	0,2	118,60	—	—
6	Acid sulfuric reciclat	t	265,00	—	—	—	—	1,35	357,75	—	—	—	—	—	—	—
7	SO_2	t	—	—	—	—	—	—	—	0,8	—	—	—	—	—	—
8	Cocs	t	589,67	—	—	—	—	0,25	24,50	0,25	24,50	—	—	—	—	—
9	Saci de hîrtie	buc.	3,29	—	—	20,00	65,80	20,00	65,80	20,00	65,80	3,29	20,00	65,80	20,00	65,80
	Total				1041		587,70		865,50		417,80			511,90		624,90
	II. *Utilități*															
1	Apă	m³	0,29	123,00	36	123,00	36	123,00	36	123,00	36	0,13	123,00	16	123,00	16
2	Abur	t	71,00	3,00	213	3,00	213	3,00	213	3,00	213	17,0	3,00	51	3,00	51
3	Păcură	t	225,00	0,21	47	2,20	495	2,50	562,50	2,50	562,50	—	—	—	—	—
4	Gaz metan	m³	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	650,00	65	2755	275,50
5	Energ. electrică varianta I	kWh	0,50	101,00	50	150,00	75	150,00	75	300,00	150,00	0,34	3900	1326	150	51
	„ „ „ II	kWh	0,19	—	—	150,00	28,50	150,00	28,50	300,00	57,00	0,19	3900	741	150	28,50
	Total varianta I				347		819		886,50		961,50			1458		393,50
	„ II				—		772,50		840,00		868,50			873		372,00
	III. *Manoperă directă*				123		155		155		155			155		155
	IV. *Cheltuielile secțiilor*						220		220		220			255		220
	V. *Amortismente*				482		447		966		447			761		521
	VI. *Cheltuieli generale*				257		110		110		110			110		110
	Total indirecte				862		932		1452		932			1281		1006
	Total preț cost Var. I				2262		2338		3203		2311			3251		2024
	Total preț cost Var. II				—		2292		3156		2218			2666		2003
	VII. *Subproduși valorificabili*															
1	Oxid de magneziu	t	540,00	—	—	0,5	270	0,5	270	0,5	270	540	0,5	270	0,5	270
2	Nămol Fe—Ni	t	250,00	—	—	0,1	25	0,1	25	0,1	25	250	0,1	25	0,1	25
3	SO_2 (7%) calculat în H_2SO_4 MH	t	178,00	—	—	—	—	—	—	1,1	196	—	—	—	—	—
4	Oxigen	m³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,5	150,0	825	—	—
5	Hidrogen	m³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,035	300,0	10,50	—	—
	Total						295		295		491			1130,50		295
	Preț de cost final var. I				2262		2043		2908		1820			2121		1729
	var. II				—		1997		2861		1727			1536		1708

din prețul de cost al unei tone de pământ decolorant ceea ce face acest procedeu, în aceste condiții, din punct de vedere al rentabilității economice, de neaplicat. Cum sîntem în al doilea cincinal și avînd în vedere că prețul energiei electrice va scădea probabil la 0,19 lei/kWh, am făcut și o variantă pentru acest caz și într-adevăr în aceste condiții procedeul electrochimic, devine cel mai rentabil, mai ales că și valorifică o gamă mai bogată de subproduse.

Socotim interesant procedeul cu SO_2, care valorificînd gaze care se pierd, deci fără valoare, și folosind o parte din instalațiile existente la Uzinele Baia-Mare sau la Uzina de plumb, cheltuielile de investiții devin mai mici și prețul de cost al pământului decolorant rezultat, accesibil.

Pentru procedeul cu acid clorhidric, întrucît costul energiei calorice produsă cu păcură — în alternativa amplasării la Uzina de plumb — este destul de ridicat, chiar în cazul realizării arzătorului scufundat cu păcură, am făcut și o variantă a acestui procedeu amplasată la sursa de gaz metan (exemplu la Combinatul Chimic nr. 2) pentru a vedea modificările ce intervin în prețul de cost final.

În acest caz, prețul pământului decolorant ar deveni cel mai ieftin, dar nu se pot găsi suficiente motive pentru amplasarea unei asemenea instalații într-o localitate unde nu se găsește nici serpentină, nici acid clorhidric deșeu.

Acest procedeu ar putea fi realizat cu succes într-o localitate, în care ar fi disponibil acid clorhidric deșeu, diluat, iar prin disocierea clorurii de magneziu să se obțină acid clorhidric mai mult decît cel necesar pentru reciclare în instalații și care să poată fi folosit, fie ca acid clorhidric gazos concentrat, fie ca clor, în alte întreprinderi chimice.

Analizînd tabela centralizatoare a prețului de cost (5) considerăm interesant de a arăta și în procente principalele elemente care intră în prețul de cost al pământului decolorant. Această situație este redată cifric în tabela 6. În determinarea prețului de cost final al pământului decolorant, un rol hotărîtor îl are valorificarea subprodușelor. Toate procedeele de mai sus pot valorifica — în afară de pământ decolorant — și oxid de magneziu și nămol fier-nichel (eventual pigment de fier); procedeul cu SO_2 poate valorifica în plus și SO_2 în concentrație de 7 %, care poate fi utilizat în fabricarea acidului sulfuric, iar în procedeul electrochimic se produce și oxigen și hidrogen.

În tabela 7 dăm prețul de cost al pământului decolorant rezultat din procedeele enumărate împreună cu valorificarea subprodușilor (în valori) și prețul final rezultat. Reiese că în procedeul electrochimic, valorificarea produselor secundare este cea mai ridicată.

Dar valorificarea complexă a serpentinelor reiese și mai explicit din tabela 8, în care am redat valoarea totală a produselor rezultate prin prelucrarea a $2^1/_2$ t serpentină.

Tabela 6

COMPONENTELE PROCENTUALE ALE PREȚULUI DE COST AL UNEI TONE DE PĂMÎNT DECOLORANT

Locul amplasării și denumirea procedeului	Materii prime și auxiliare	Utilități	Indirecte	Total
La Baia—Mare				
Acid clorhidric	25,5	34,0	40,5	100
Acid sulfuric	27,6	26,6	45,8	100
SO_2	18,7	39,0	42,3	100
La Comb. Chimic nr. 2				
Electrochimic	19,3	32,4	48,3	100
Acid clorhidric	29,9	18,1	52,0	100

Tabela 7

SCĂDEREA PREȚULUI DE COST AL UNEI TONE DE PĂMÎNT DECOLORANT PRIN VALORIFICAREA SUBPRODUȘILOR (VALORI ÎN LEI)

Denumirea procedeului	Prețul de cost	Valoare totală a subprodușilor valorificați	Preț de cost final	Scădere %
Acid clorhidric	2 292	295	1 997	12,8
Acid sulfuric	3 156	295	2 861	9,4
SO_2	2 218	491	1 727	22,0
Electrochimic	2 666	1 130	1 536	42,5
Acid clorhidric (Comb. Chim. 2)	2 003	295	1 708	14,6

Tabela 8

VALOAREA TOTALĂ A PRODUSELOR REZULTATE ÎMPREUNĂ CU O TONĂ DE PĂMÎNT DECOLORANT (ÎN LEI)

Produse rezultate	Cantități rezultate	lei per unitate	Acid clorhidric	Acid sulfuric	SO_2	Electrochimic
Pământ decolorant	1 t	2 091	2 091	2 091	2 091	2 091
%	—	—	87,8	87,8	81,0	64,9
MgO	0,5 t	540	270	270	270	270
%	—	—	11,1	11,1	10,4	8,4
Nămol Fe—Ni	0,1 t	250	25	25	25	25
%	—	—	1,1	1,1	1,0	0,8
SO_2	1,1 t	178	—	—	196	—
Oxigen	150 m³	5,5	—	—	—	825
%	—	—	—	—	—	25,6
Hidrogen	300 m³	0,035	—	—	—	10
%	—	—	—	—	—	0,3
Total:			2 387	2 387	2 583	3 222

Pentru ca toate procedeele să fie aduse la numitor comun, prețul pământului decolorant rezultat a fost socotit pentru toate variantele egal cu cel oficial (2091 lei/t).

Investiţiile ce trebuie făcute se justifică şi prin productivitatea ce se realizează în diferitele procedee. Astfel valoarea producţiei totale de marfă, rezultată împreună cu o tonă de pămînt decolorant (redată în tabela 5) şi raportată la valoarea investiţiilor respective, ne dă productivitatea pentru 1 leu investiţi.

Centralizarea acestor cifre este redată în tabela 9, din care rezultă că productivitatea cea mai mare este a procedeului cu SO_2 (indice de bază = 100) iar cea mai scăzută în procedeul cu acid sulfuric.

Tabela 9

PRODUCTIVITATEA INVESTIŢIILOR

Procedeul tehnologic	Valoarea investiţiei (în mii lei)	Producţia marfă (în mii lei	Productivitatea investiţiei	
			Pentru 1 leu investit	Indici în raport cu procedeul cel mai economic
Baia—Mare				
Acid clorhidric	63 800	23 870	0,374	92,3
Acid sulfuric	138 000	23 870	0,173	42,7
SO_2	63 000	25 830	0,405	100,0
Comb. Chimic nr. 2				
Electro-chimic	108 700	32 220	0,296	72,8
Acid clorhidric	74 500	23 870	0,320	79,0

Am socotit inutil de a intra în amănunte şi am găsit că este suficient numai de a oferi date cifrice care să servească la aprecierea cît mai justă a fiecărui procedeu.

Pentru aceasta am schiţat critic cîteva din avantajele şi dezavantajele fiecărui procedeu precum şi perspectivele de îmbunătăţire ale acestora.

ANALIZA ŞI CRITICA PROCEDEELOR

1. Procedeele cu acid sulfuric şi acid clorhidric

1. Metodele sînt greoaie căci au multe faze în procesul de fabricaţie : calcinare, evaporare, cristalizare, deshidratare, disociere etc.

2. Trebuie evaporate cantităţi uriaşe de apă, 20 — 22 m^3 pentru o tonă de pămînt decolorant căci se lucrează în soluţii foarte diluate (10 %).

3. Aceste evaporări dacă se fac cu aburi produşi prin arderea păcurii scumpesc mult produsele finale.

4. Necesită temperaturi ridicate, pînă la 1 300°C pentru disocierea sulfatului de magneziu şi pînă la 900°C, pentru disocierea clorurii de magneziu.

5. În ţara noastră nu s-au lucrat aceste procedee în instalaţia pilot, decît cîteva faze din procedeul cu acid sulfuric.

6. Acidul sulfuric sau acidul clorhidric folosit se pot în bună parte recicla, dar pentru aceasta este necesară instalarea unei fabrici de acid sulfuric (sau clorhidric) care este evaluată la aproximativ 70 milioane lei (cea de acid sulfuric).

7. În varianta cu acid clorhidric trebuie avută în vedere şi coroziunea masivă a unor părţi din instalaţii, ceea ce necesită materiale speciale şi înlocuirea lor rapidă.

8. Un avantaj important trebuie considerat faptul că s-ar putea folosi o parte din instalaţiile existente la Baia-Mare sau la Uzina de plumb, cel puţin pentru prima fază, eventual pentru semiindustrial.

9. Ca subproduse se valorifică oxid de magneziu, nămol fier-nichel, eventual pigment de fier şi sulfat de magneziu.

Ca perspective de îmbunătăţire a acestor procedee menţionăm :

1. Scăderea consumului mare de păcură s-ar putea realiza înlocuindu-se folosirea aburului, prin arzător scufundat, care ar reduce consumul de combustibil la jumătate, dar arzătorul scufundat pe bază de păcură încă nu este pus la punct.

2. Dacă s-ar găsi posibilitatea de a se plasa în cantităţi mai importante sulfatul de magneziu — produs intermediar — aceasta ar contribui mult la ieftinirea preţului pămîntului decolorant produs prin metoda acidului sulfuric.

3. La procedeul cu HCl trebuie avută în vedere posibilitatea folosirii de acid clorhidric deşeu şi eventual de clorură de magneziu de la alte uzine şi realizarea de cantităţi mai mari de acid clorhidric (eventual clor) care ar putea fi folosite şi în alte fabrici din imediata apropiere.

4. Prin introducerea gazului metan la Baia-Mare, conform planificării, spre sfîrşitul cincinalului, costul combustibilului ar scădea la mai puţin de jumătate şi în acest caz procedeele ar deveni mai rentabile.

II. Metoda cu SO_2

Are aceleaşi dezavantaje ca procedeele cu acid sulfuric şi acid clorhidric, şi anume : operaţiuni numeroase şi greoaie cu consum enorm de calorii, costul instalaţiei de transformare a SO_2 în acid sulfuric şi poate greutatea de a se deplasa momentan SO_2 de 7 %, rezultat.

Faţă de procedeul cu acid sulfuric, şi faţă de toate celelalte, procedeul cu SO_2 prezintă avantaje importante :

1. Valorifică gaze sărace cu un conţinut mediu de 0,5 % SO_2, care pînă acum se pierd în atmosferă.

2. Prin disocierea termică a sulfatului de magneziu se obţine SO_2 de concentraţie 7 %, care s-ar putea furniza fabricilor de acid sulfuric, completînd SO_2-ul obţinut prin calcinarea piritelor şi a se evita astfel cheltuielile construirii unei fabrici de acid sulfuric.

3. Aşa dar în afară de oxid de magneziu şi nămol fier-nichel, prin acest procedeu se valorifică şi SO_2, fapt ce duce la o scădere apreciabilă a preţului de cost.

Pentru realizarea semiindustrială se pot folosi o parte din instalaţiile existente de la Uzina de plumb, ceea ce se traduce prin investiţii mai mici şi deci prin posibilitatea de a se realiza mai repede fabricarea pămîntului decolorant folosind serpentinele.

4. În ceea ce privește folosirea sursei de SO_2, acest procedeu obligă ca amplasarea instalației să fie făcută la Uzina de plumb. Această uzină va putea furniza anual aproximativ 8 000 t de SO_2 (calculat în 100 %), cantitate care ar putea acoperi necesarul pentru 10 000 t pământ decolorant pe an.

5. Prin introducerea gazului metan la Uzina de plumb, prețul unei tone de pământ decolorant prin această metodă ar scade de la 1 727 lei la 1 477 lei, ajungînd astfel cel mai ieftin procedeu.

III. Procedeul electrochimic

a) *Dezavantajele acestui procedeu sînt următoarele*:

1. Consum mare de energie electrică. De aceea costul curentului este hotărîtor pentru posibilitatea realizării acestui procedeu.

2. Consumul mare de curent electric face necesară, mai tîrziu, construirea unei uzine electrice proprii și chiar folosirea curentului de la o rețea existentă, necesită instalații electro-tehnice costisitoare, care au fost evaluate de ICEPROM între 35,5 și 45,0 milioane lei.

3. La prețul actual al kW de 0,34 lei la Comb. chimic nr. 2, această metodă nu poate fi aplicată, deoarece pământul decolorant rezultat revine mai scump decît cel obținut prin metodele acid clorhidric sau SO_2. Acest procedeu devine aplicabil dacă se obține curent electric ieftin. La costul de 0,19 lei/kW, cum se va realiza în actualul cincinal, acest procedeu devine cel mai rentabil.

b) Avantajele acestui procedeu sînt următoarele:

1. Acidul sulfuric folosit se pierde numai între 150—200 kg pentru o tonă de pământ decolorant, deoarece cea mai mare parte se regenerează prin electroliză și se reciclează în instalație.

2. Este o metodă modernă, originală și interesantă care a dat bune rezultate și în faza pilot și se poate trece direct în industrial.

3. Oxidul de magneziu rezultat se poate ușor aduce la puritatea de „magnezia usta" care se întrebuințează în scopuri farmaceutice.

4. În legătură cu produsele rezultate prin valorificarea electrochimică a serpentinelor, întrucît în afară de pământ decolorant, oxid de magneziu și nămol fier-nichel se produce și oxigen și hidrogen, apare interesantă luarea în considerare a amplasării unei fabrici după acest procedeu într-un centru industrial important, care să fie principalul consumator al produselor rezultate. Astfel, Hunedoara care este și în apropiere de sursele de serpentine, ar putea, prin Combinatul siderurgic, să absoarbă aproape totalitatea subprodușilor. Oxidul de

Tabela 10

ANALIZA CRITICĂ A PROCEDEELOR

Denumirea procedeului	Dezavantaje	Avantaje și posibilități de îmbunătățire	În ce caz se recomandă
Acid clorhidric	— operații numeroase și greoaie — consum mare de combustibil — necesită aparatură anticorosivă — nu a fost experimentat în pilot.	— ieftin — regenerează HCl și-l reciclează — poate folosi HCl deșeu diluat — poate prelucra și $MgCl_2$ din industria sodei amoniacale și în acest caz ar putea produce HCl gazos sau clor pentru alte industrii — are proiect de execuție pentru cuptor.	— dacă este disponibil de HCl deșeu și într-o localitate cu gaz metan.
Acid sulfuric	— operații numeroase și greoaie — consum mare de combustibil — trebuie construită și o fabrică costisitoare de acid sulfuric — este cel mai scump procedeu — experimentat parțial în pilot	— reciclează acid sulfuric — dacă ar folosi gaz metan în loc de păcură — dacă se poate valorifica și sulfat de magneziu.	— nu se recomandă fiind cel mai scump procedeu.
SO_2	— operații numeroase și greoaie — consum mare de combustibil — necesită instalații pentru transformarea SO_2 în acid sulfuric — disponibilul de SO_2 este plafonat.	— ieftin — folosește gaze sărace, deșeuri fără valoare — valorifică și SO_2 (7 %) ce se poate folosi la fabricile de acid sulfuric — dacă poate fi folosit gaz metan în loc de păcură	— dacă se poate plasa și SO_2 (7 %) la fabrica de acid sulfuric.
Electrochimic	— consum mare de energie electrică — cheltuieli mari pentru sectorul electrotehnic — necesită și instalație pentru comprimarea oxigenului.	— s-a lucrat și în pilot, se poate trece la industrial — cea mai mare valorificare de subproduse — se poate obține și oxid de magneziu de puritate farmaceutică.	— dacă valorifică neapărat oxigen și dacă este disponibil curent electric cu cel puțin 0,20 lei/kWh

magneziu, pentru fabricarea materialului refractar necesar cuptoarelor siderurgice; nămolul fier-nichel ar putea fi folosit pe loc la fabricarea fontei cu nichel, iar oxigenul industrial ar acoperi în primul rînd nevoile masive ale combinatului şi ale construcţiilor anexe. Această regiune are disponibil de energie electrică care ar putea acoperi nevoile de curent ale acestui procedeu.

Acestea ar fi în linii mari principalele aspecte tehnico-economice ale procedeelor prezentate, pe care le-am şi centralizat în tabela 10 şi care urmează a fi analizate pentru a se recomanda metoda ce s-ar realiza în timpul cel mai scurt şi în condiţiile cele mai bune şi cu cît mai puţine cheltuieli.

Concluzii

Fabricarea pămîntului decolorant din serpentine, prin valorificarea complexă a acestora, fie pe cale chimică, fie electrochimică se recomandă din următoarele motive:

— Nevoile tot mai mari de pămînt decolorant ale industriei noastre nu vor mai putea fi acoperite de la mijlocul cincinalului prin folosirea celui fabricat din bentonită. Întrebuinţînd serpentinele ca materie primă se va obţine o cantitate de 10 000 t pămînt decolorant pe an, care face să nu mai fie necesară mărirea instalaţiilor existente la Baia-Mare, întrucît acoperă toate nevoile consumului intern şi rămîne şi un disponibil pentru export (disponibilul pentru export depinde de anul cînd instalaţia ar intra în producţie).

— Preţul serpentinelor reprezintă mai puţin de jumătate din cel al bentonitelor (131 lei tona faţă de 285 lei tona).

— Pămîntul decolorant rezultat din serpentine este mai ieftin decît cel din bentonită, după toate procedeele, cu excepţia celui cu acid sulfuric; iar calitatea desigur nu este inferioară sondafinului.

— Odată cu pămîntul decolorant din serpentine, prin valorificarea lor complexă, se obţin, după procedeul ce se va alege şi alţi produşi extrem de utili economiei naţionale, cum sînt:

a) oxid de magneziu necesar la fabricarea materialului refractar şi la realizarea de „magnezia usta" farmaceutică, produşi care nu se fabrică încă în ţară;

b) din bioxidul de sulf conţinut în gaze, care se pierd în atmosferă, se realizează SO_2 de 7 % care se poate folosi pentru fabricarea a 10—11 000 t acid sulfuric;

c) acid clorhidric gazos (eventual clor) de concentraţie suficientă pentru a fi folosit în diferite alte scopuri industriale;

d) oxigen industrial a cărui producţie din aer este încă deficitară la noi în ţară;

e) hidrogen electrochimic ce se va putea folosi în industria organică de sinteză;

f) nămol fier-nichel preţuit pentru fabricarea fontelor speciale;

g) se deschide drumul pentru fabricarea magneziului, acest metal atît de cerut în fabricarea aliajelor uşoare.

Această valorificare complexă a unei materii prime, pe care o avem din abundenţă în ţară, ne dă posibilitatea, nu numai de a satisface aceste necesităţi ale economiei naţionale, scutindu-ne de importuri costisitoare, ci dimpotrivă ne deschide şi noi posibilităţi de export.

LABORATOR

DOZAREA NICHELULUI ÎN PREZENŢA CANTITĂŢILOR MARI DE CUPRU

Prof. I. Atanasiu, farm. Mira Popescu şi ing. A. Căluşaru

În analiza curentă se întîlnesc cazuri de dozare a unor elemente în care folosirea metodelor obişnuite este imposibilă datorită caracterului cu totul particular al condiţiilor de lucru. Un astfel de caz îl constituie dozarea nichelului în prezenţa cantităţilor foarte mari de cupru. Deşi nichelul este unul dintre elementele care au un reactiv deosebit de specific şi selectiv — dimetilglioxima — folosirea acesteia din urmă duce la rezultate total eronate acunci cînd dozarea nichelului trebuie efectuată în prezenţa a mari cantităţi de cupru.

Se ştie că dimetilglioxima nu formează complecşi insolubili nici cu ionii de cupru bivalenţi, nici cu cei monovalenţi. S-ar părea că precipitarea nichelului cu acest reactiv şi dozarea după metoda gravimetrică obişnuită ar putea oferi un mijloc simplu şi eficace de analiză. Experienţa arată însă că această metodă nu poate fi aplicată în acest caz, deoarece se obţin întotdeauna rezultate mult mai mici decît cele reale. Dimetilglioxima se foloseşte întotdeauna în soluţie alcoolică. In contact cu alcoolul, ionii cuprici sînt reduşi la ioni cuproşi:

$$C_6H_5OH + 2CuSO_4 \rightarrow C_6H_4O + Cu_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Soluţia conţine final aldehidă acetică, ioni cuproşi, ioni cuprici; se produce o schimbare puternică a *p*H-ului soluţiei şi acest complex de împrejurări împiedică precipitarea cantitativă a nichelului, chiar dacă *p*H-ul se corectează la valoarea necesară.

Dozarea gravimetrică directă a nichelului în prezenţa cantităţilor mari de cupru nu poate fi aplicată.

Alte posibilităţi de dozare ar putea fi oferite de metoda polarografică. Se ştie că nichelul are un potenţial mai negativ decît cuprul. De aceea cuprul împiedică dozarea polarografică directă a nichelului. O posibilitate ar putea fi reprezentată de folosirea mediilor complexe. Astfel, o determinare a metalelor nenobile în prezenţa unui exces al celor nobile, se realizează totuşi în unele cazuri prin formarea complecşilor componentelor nobile, de exemplu la cupru, printr-un adaos de ioni cianici, cu care aproape toate metalele nenobile (de exemplu cadmiu, nichel, cobalt, mangan) sînt separate la potenţiale mai pozitive decît cuprul [1] Stackelberg şi colaboratorii [2] dau o reţetă de dozare polarografică a nichelului cu soluţie de cianură, pe care o recomandă în analiza oţelului. Aplicarea metodei lui Stackelberg în cazul de faţă nu a dus însă la rezultate pozitive, deşi autorii

menționează că cobaltul este singurul metal care deranjează treapta nichelului.

Deoarece dozarea directă a nichelului în prezența cuprului nu a fost posibilă, s-a încercat separarea nichelului de cupru și după aceea dozarea nichelului singur. S-au obținut astfel rezultate bune, separînd cuprul din mediul de sulfați pe cale electrolitică și dozînd polarografic nichelul rămas.

Separarea cuprului

Separarea electrolitică a cuprului se reduce în fond la o dozare electrogravimetrică obișnuită; electroliza se face în medii de sulfați în prezența unui exces mare de acid sulfuric. În acest caz este important să se mențină tensiunea sub 2,3 V; depășirea acestei valori în afară de dezavantajele obișnuite (oxidarea depozitului de cupru, formarea depozitelor pulverulente), ar putea duce la o dublă eroare, creindu-se condiții favorabile pentru depunerea simultană a nichelului. Precizia dozării electrogravimetrice a cuprului este destul de bună. Din tabela 1 rezultă că erorile sînt totdeauna sub 1 %, chiar cînd cantitatea de cupru este relativ mare.

Tabela 1

DEPUNEREA ELECTROGRAVIMETRICĂ A CUPRULUI

Nr. crt.	Cantitatea reală g	Cantitatea dozată g	Eroarea %
1	2,1400	2,1350	0,23
2	2,0850	2,0784	0,28
3	2,8508	2,8396	0,39
4	2,0500	2,0434	0,32
5	2,8478	2,8412	0,24
6	2,9130	2,9060	0,24

Pierderile se datoresc mai ales antrenării soluției de gazele care se separă prin electroliză și de agitare. De aceea este neapărat necesar să se acopere vasul de electroliză în timpul separării și să se spele pereții paharului și capacul cu 15—20 minute înainte de terminarea operației. Oxidarea cuprului depus se evită total prin spălare în alcool și trecere imediată prin flacără.

Dozarea nichelului

Soluția rămasă după separarea electrolitică a cuprului conține nichelul în formă de sulfat și un exces de acid sulfuric. Pentru a evita dificultățile legate de dozarea polarografică în mediu acid (barbotare de hidrogen, azot sau bioxid de carbon) se introduce soluția într-un balon cotat de 250 cm³ și se adaugă 50 cm³ soluție de amoniac concentrat. Nichelul este trecut astfel sub formă de complex amoniacal. În aceste condiții oxigenul se îndepărtează cu puțin sulfit de sodiu cristalizat. Ca soluție de bază se poate folosi o soluție molară de azotat de amoniu sau și mai bine o soluție molară de sulfat de amoniu, care conține în același timp gelatină în proporție de 0,25 %. În felul acesta, maximele sînt îndepărtate complet, iar treapta nichelului devine dreaptă și orizontală (fig. 1).

În cazul folosirii sulfatului de amoniu ca soluție de bază se remarcă o ușoară tendință de coborîre a treptei nichelului în timp ce în cazul azotatului de amoniu se remarcă invers o tendință ușoară de creștere a aceleeași trepte.

Diagrama etalon la dozarea polarografică a nichelului

Pentru analizele în serie este necesar să se construiască diagrama etalon, care dă grafic relația dintre cantitatea de nichel și înălțimea treptei polarografice. Construirea diagramei etalon impune însă prepararea soluțiilor foarte exacte ale ionului ce trebuie dozat, fapt care aproape întotdeauna creează dificultăți mari. Aceste dificultăți se datoresc mai puțin purității reactivilor; ele sînt cauzate mai ales de imposibilitatea procurării sărurilor cu o cantitate de apă de cristalizare exact determinată. Deshidratarea prealabilă nu este sigură, deoarece în timpul cîntăririi substanța deshidratată absoarbe inevitabil apă din mediul exterior.

În cele ce urmează se indică o metodă comodă de preparare a soluțiilor cu un conținut perfect determinat (0,1 %) de nichel care să servească la construirea diagramei etalon a nichelului în analiza polarografică.

O cantitate precis determinată de nichel pur se poate obține prin depunerea electrolitică a acestui metal pe catozi de cupru. Trebuie avut în vedere doar folosirea de reactivi puri la prepararea băii pentru depunerea metalului.

O rețetă care dă depozite bune pentru acest scop este următoarea:

Sulfat de nichel	240 g/l
Clorură de nichel	45 g/l
Acid boric	30 g/l
Formiat de sodiu	37 g/l
Densitatea de curent	3—8 A/dm²
Temperatura	60°C
*p*H	3,5—4

Cantitatea de nichel poate fi variată prin folosirea unei densități de curent constante și a timpului variabil de electroliză. Cîntărirea catodului înainte și după depunere dă prin diferență cantitatea de nichel metalic depusă.

Catodul de cupru „nichelat" se dizolvă pe baia de nisip în acid azotic, după aceea se substituie radicalul azotat cu sulfat prin adăugare de acid sulfuric și încălzire pînă la apariția vaporilor albi și dispariția mirosului de oxid de azot. Soluția obținută se dilueză la aproximativ 150 cm³ și se supune la electroliză pentru separarea cuprului. Se trece în balon cotat, se adaugă 50 cm³ amoniac concentrat, cum s-a arătat anterior și în felul acesta se obține o soluție cu o concentrație determinată de nichel.

Urmele de cupru care ar putea eventual să rămînă în soluție nu deranjează înregistrarea polarografică a curbelor nichelului.

Deși o diagramă etalon este valabilă numai pentru instalația în care a fost construită, se dau mai jos pentru concretizare datele numerice care au servit la trasarea unei astfel de diagrame. În tabela 2 se indică înălțimile treptelor corespunzătoare concentrațiilor respective de nichel, iar în figura 3, reprezentarea grafică a acestor valori. În ordonată s-a luat valoarea $\frac{mm}{1000\,S}$ în care *mm* reprezintă înălțimea treptei în mm, iar *S* sensibilitatea înregistrării. În abscisă s-a luat nu concentrația soluției, ci direct cantitatea de nichel în grame, pentru simplificarea calculelor. În felul acesta, folosirea diagramei este foarte comodă, analiza reducîndu-se, după înregistrare, la o înmulțire simplă și o citire pe graficul etalon.

În tabela 3 sînt date rezultatele verificării metodei de analiză.

Erorile sînt mult mai mici decît 1 %, eroare atribuită polarografului în mod curent.

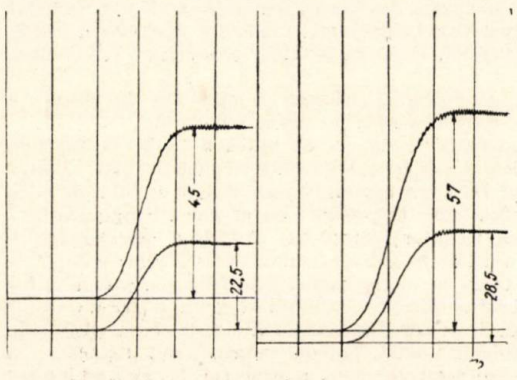


Fig. 1. Treptele nichelului în soluție amoniacală de nichel (5 cm³) — soluție de bază $(NH_4)_2SO_4$ *m*) + 0,25% gelatină 3 cm³.

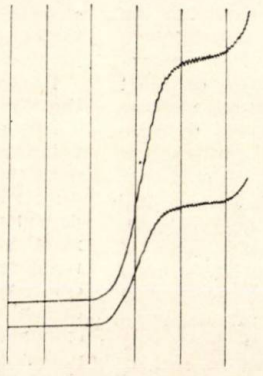


Fig. 2. Treptele nichelului în soluție amoniacală de nichel (5 cm³) + soluție de bază (NH_4NO_3) *m* 2 cm³ + soluție de gelatină 0,5% 1 cm³.

Tabela 2

RELAȚIA DINTRE CANTITATEA DE NICHEL g ȘI ÎNĂLȚIMEA TREPTEI POLAROGRAFICE (mm)

Nr. crt	Cantitatea de nichel g	Înălțimea treptei	Sensibilitatea	$\frac{mm}{1000\ S}$
1	0,0150	32,8	1/50	1,640
2	0,0376	44,7	1/100	4,470
3	0,0598	46,9	1/150	7,025
4	0,0962	78,6	1/150	11,80
5	0,1384	15,9	1/200	15,90
6	0,2008	24,3	1/300	24,30

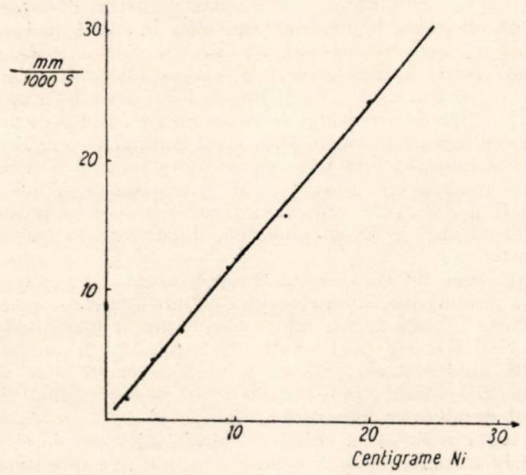


Fig. 3 Diagrama etalon pentru dozarea nichelului.

Aceasta arată faptul, cunoscut de altfel, că atunci cînd se lucrează deosebit de îngrijit, analiza polarografică poate oferi o precizie mai bună decît aceea care i se atribuie în mod normal.

Evident, construirea unor diagrame etalon după metoda indicată aici poate fi aplicabilă și pentru alte metode care

Tabela 3

VERIFICAREA EXACTITĂȚII DOZĂRII NICHELULUI CU DIAGRAMA ETALON

Nr. crt.	Cantitatea reală g	Cantitatea dozată g	Eroarea %
1	0,1134	0,1136	0,2
2	0,0738	0,0742	0,55

dau depuneri electrolitice bune. Trebuie să se ia în considerație numai o compoziție adecvată a metalului pe care se face depunerea, atît din punct de vedere al posibilității depunerii electrolitice, cît și din punct de vedere al posibilității de separare ulterioare.

Concluzii

1. Nichelul nu se poate doza gravimetric cu dimetilglioximă în prezența cantităților foarte mari de cupru.
2. Dozarea nichelului în prezența cantităților mari de cupru se poate face mai comod polarografic, după separarea electrogravimetrică prealabilă a cuprului.
3. În cazul folosirii sulfatului de amoniu ca soluție de bază, există tendința unei ușoare coborîri a treptei nichelului, în timp ce în cazul azotatului de amoniu se remarcă o tendință ușoară de creștere a aceleeași trepte.
4. Prepararea soluțiilor cu o concentratie exact cunoscută în nichel, se poate face prin dizolvarea depunerilor electrolitice de nichel metalic pe catozi de cupru în cazul dozării nichelului în prezența cantităților mari de cupru și pe catozi de platin în general.

Bibliografie

1. Heyrovsky J., *Polarographie*, Wien, Springer Verlag pag. 275, 1941.
2. Stackelberg (von) M., Kilinger P., Koch W. și Krath E., *Beitrag zur quantitativen polarographischen Bestimmung der Legierungsbestandteile in Sonderstählen.* Tehn. Mitt. Krupp. Forschungsber. 2,59 — 85, 1939, item Arch. Eisenhüttenwes. 13,249-262,1939.

NOI MĂSURI DE PROTECȚIA MUNCII LA MANIPULAREA ACIDULUI FLUORHIRDIC

Dr. O. Frehden și chim. Alma Arsene

ACIDUL fluorhidric este un reactiv întrebuințat astăzi pe scară foarte largă în analiza cantitativă anorganică și în industria sticlei.

Datorită proprietăților sale deosebit de corosive, este necesar ca atît în laboratoare, cît și în industria sticlei și în fabricația acidului fluorhidric, să se ia măsuri riguroase de protecția muncii, spre a evita și micșora pericolul pe care îl prezintă întrebuințarea și toxicitatea sa.

Scopul articolului de față este de a studia acțiunea HF asupra organismului, de a examina posibilitățile de accidentare, de a indica mijloacele de prevenire, precum și măsurile care trebuie luate în caz de stropire sau inhalare.

Acidul fluorhidric fierbe la 19,4°C în stare pură și din soluția sa concentrată, degajă vapori cu 70 % HF care se prezintă sub formă de ceață, deoarece absorb vaporii de apă din atmosferă, pe care îi condensează. Vaporii săi sînt de 1,773 ori mai grei decît aerul.

Acțiunea asupra pielii În soluție apoasă diluată pînă la 10 % este nevătămător pentru piele și țesuturi, însă numai în cazul cînd actiunea sa este de scurtă durată și cînd îndepărtarea completă este asigurată. În alte cazuri, cînd rămîn sub unghii urme de acid, acestea duc la apariția arsurilor și intoxicațiilor chiar în cazul soluțiilor concentrate pînă la un conținut de 60 %. Stratul superior al pielii (stratul cornos) nu este complet distrus de acidul fluorhidric. O bucățică de unghie se umflă încet în HF anhidru și devine moale și opacă, însă fără să se dizolve. Analog se comportă straturile cornoase mai groase ale pielii, de exemplu cele de la degete și interiorul palmei. Sub acțiunea acidului, foarte concentrat, ele devin alb-gălbui, și asemănătoare cu pielea tăbăcită. Cu cît acidul este mai concentrat, cu cît este mai prelungită acțiunea sa asupra pielii și cu cît este mai subțire stratul cornos atacat, cu atît mai repede și mai puternic apar durerile și cu atît mai adînci și de lungă durată sînt necrozele apărute.

Acțiunea sa vătămătoare se datoreste faptului că acidul fluorhidric sau ionul fluor difuzează prin piele și descompune țesuturile interioare, cu formarea unui lichid vîscos, gălbui (necroză de colliquație). Rănile produse sînt foarte dureroase și vindecarea durează mult, cam trei săptămîni. Stratul cornos nu se desprinde, ci se întărește și are tendința de a forma cheloide.

Arsurile cu acid fluorhidric sînt cu atît mai periculoase cu cît durerile apar mai tîrziu, cîteva ore după stropire și în felul acesta duc la subaprecierea gravității arsurii și neglijarea aplicării tratamentului indicat.

Acţiunea asupra căilor respiratorii. Vaporii de HF sînt deosebit de periculoşi pentru organele respiratorii şi dau iritaţii, umflături şi hemoragii interne. În afară de intoxicaţii acute, care se manifestă prin lăcrimare, tuse, strănut, pînă la sufocare, mai poate interveni o intoxicaţie cronică caracterizată prin faptul că simptomele se ivesc cu încetul şi se agravează progresiv, prezentînd aspectul conjunctivitei cronice, guturaiului şi bronşitei cronice, iar cu timpul o îmbolnăvire generală a organismului (fluoroză).

Datorită acestor proprietăţi HF poate da loc la o serie de accidente, atît la prepararea sa, cît şi la alte manipulări în laboratoare şi în industria sticlei.

În fabricaţia de HF se pot produce acidente la fabricarea propriu-zisă şi la ambalaj, în laboratoare la dezagregări de silicaţi, la analizele de minereuri şi în industria sticlei la gravarea, mătuirea şi şlefuirea sticlei — cristal de plumb.

Pentru a evita aceste accidente trebuie luate o serie de măsuri atît generale, privind încăperea, condiţiile de lucru, ambalarea şi înmagazinarea, precum şi manipularea directă a acidului fluorhidric.

Acidul nu se va manipula decît sub ventilaţie perfectă. Deoarece el atacă şi distruge aproape toate materialele în afară de plumb, cauciuc şi mase plastice, la construirea cabinei ventilatorului şi nişei se foloseşte lemn de pin şi recent vinidur, care este cel mai indicat; acelaşi material se foloseşte pentru conducte şi coşuri. Pentru prinderea lemnului nu se pot utiliza cuie de fier, căci ar rugini foarte repede. S-au dovedit indicate cuiele de cupru sau cercurile de fier plumbuite. Paletele ventilatorului se pot confecţiona din gresie sau se vor proteja cu garnituri de cauciuc contra acţiunii acizilor.

Ambalarea. Acidul fluorhidric în concentraţie de 70% şi în concentraţii mai mari se poate păstra şi expedia în vase de tablă. Soluţii diluate înmagazinate în vase de tablă de fier pot duce uşor la explozii; ele nu se pot ambala decît în vase de plumb, cauciuc, bachelită, gutapercă sau în butoaie de de lemn protejate în interior printr-un strat de parafină sau catran. În niciun cau nu este permisă ambalarea în vase de sticlă, gresie sau alte materiale ceramice. Folosirea neglijentă a unor astfel de ambalaje a provocat multe accidente mortale, căci intră în reacţie cu silicea, formînd tetrafluorură de siliciu, gazoasă, la temperatura obişnuită, tot atît de corosivă ca şi HF şi foarte toxică.

În laboratoare, HF va fi păstrat în vase mici de ebonită sau parafină, la o temperatură mai mică de 30°C. Este preferabil ca sticlele să fie prevăzute cu un dispozitiv care permite turnarea cu picătura şi împiedică prelingerea acidului pe pereţii exteriori ai vasului.

Ca măsuri de protecţie individuală, la manipularea HF se vor folosi ochelari, mănuşi de cauciuc şi şorţ. În cazul manipulării unor cantităţi mai mari, în fabricaţie sau în industria sticlei, se utilizează pantaloni terminaţi cu papuci de cauciuc. Este indicată, de asemenea, purtarea a două perechi de mănuşi pentru că dacă se rupe una din ele din cauza cioburilor de sticlă, mai rămîne o pereche care să protejeze contra acidului.

În mod preventiv se recomandă ungerea feţei şi a mîinilor înainte de îmbrăcarea mănuşilor, cu lanolină sau vaselină. De asemenea, ungerea cu o pastă de oxid de magneziu şi glicerină, spălarea din timp în timp a mîinilor cu soluţii apoase de clorură de calciu, care precipită ionul fluor chiar în diluţie de 1 mol/150 litri. Aceasta anihilează efectul picăturilor mici de acid, chiar în momentul atingerii pielii.

În ceea ce priveşte tratamentul rănilor provocate de HF, normele de tehnica securităţii indică numai soluţii diluate alcaline, ca o măsură generală de luat la arderea cu orice acid. În instrucţiuni se găsesc indicaţii speciale pentru diferite substanţe chimice, ca: acid sulfuric, brom, fosfor, mercur, sodiu metalic. Acidul fluorhidric însă, reactiv mult întreuinţat în industria chimică şi a sticlei, nu este menţionat ,cu tot pericolul pe care-l prezintă şi toxicitatea sa.

La arsuri cu acid fluorhidric se disting trei acţiuni deosebite:

1. Acţiunea deshidratantă.
2. Acţiunea acidă.
3. Acţiunea specifică a ionului fluor.

Pentru primele două acţiuni se folosesc mijloacele obişnuite, însă pentru acţiunea specifică este nevoie de tratament special. Într-adevăr chiar după tratarea cu alcali, pe locurile ce au venit în contact cu acidul fluorhidric, rămîn arsuri care provoacă dureri prelungite. Spălarea locului ars cu hidroxid de calciu este incomparabil mai eficace, deoarece ionul calciu precipită ionul de fluor, care devine astfel inofensiv.

Un foarte bun antidot este o pastă pregătită dinainte din oxid de magneziu şi glicerină sau ulei. În cazul unei arsuri, spălate în prealabil cu apă de var, se aplică pasta şi se întinde. După gradul arsurii, pasta se înlocuieşte de mai multe ori şi bandajul se menţine pe locul ars cîteva ore. Se preferă oxidul de magneziu, deoarece nu are acţiune de ardere în aceeaşi măsură ca varul. Prin acest tratament s-au obţinut rezultate bune, căci arsurile nu se înrăutăţesc şi se vindecă fără să apară dureri puternice, altfel inevitabile. Vindecarea poate fi grăbită prin aplicarea simultană a nitrofuranului, sub forma unei paste cu glicerină, după tratarea cu var şi magnezie.

După cum am spus, ionul fluor difuzează foarte repede. Spre a produce încetarea efectului de intoxicare, s-a încercat injectarea subcutanată a unor soluţii care să precipite ionul fluor. La injectarea unei soluţii de 20% sulfat de magneziu, arsurile nu înaintează, rănile se vindecă foarte bine şi pe locurile arse rămîn urme slabe; şi aici se recomandă tratamentul simultan cu nitrofuran.

Cu toată acţiunea sa chimică, soluţia injectată de clorură de calciu nu se recomandă, deoarece la aplicarea subcutanată. aceasta duce la formarea de necroze. Pentru astfel de injectări subcutanate se întrebuinţează gluconat de calciu în soluţii sterile de 10%. Nu este toxic, nu provoacă nici o vătămare a ţesuturilor şi nu este dureros. Se mai pot întrebuinţa pirocatechindisulfonat de sodiu şi de calciu, în soluţii injectabile, izotonice, neutrale şi sterile, de 9%. Acesta precipită HF sub formă de fluorură de calciu din soluţii apoase, chiar în diluţii de 1 mol/150 l. Acţiune cicatrizantă au malonatul şi citratul de calciu.

În concluzie, la manipularea HF trebuie luate următoarele măsuri:

1. *Profilactice*: spălarea, din timp în timp, a mîinilor cu soluţie de clorură de calciu şi eventual ungerea cu o pastă de MgO în glicerină.

2. *Curative*: în cazuri mai uşoare, spălarea cu CaO şi aplicarea pastelor de MgO — glicerină şi nitrofuran — glicerină.

3. În cazuri grave, injecţii subcutanate cu soluţii 10% de gluconat de calciu.

Bibliografie

1. Lazarev, *Substanţe nocive în industrie*, 1951.
2. *** *Norme de Tehnica Securităţii*, 1955.
3. Ruff O., Die Chemie des Fluor, Berlin, I. Springer. 1930.
4. Fredenhagen şi Cadenbach, Ztschr. anorg. all. Chem. 178, pag. 292. 1929.
5. Schik Otto, *Neue Synthetische Arzneimittel*. Ztschr. Angew. Chem. 29, pag. 488, 1933.
6. Gutman Holstein, *Protecţia Muncii şi Tehnica Securităţii în Industria Sticlei şi Ceramicei*.

METODĂ GRAVIMETRICĂ PENTRU DOZAREA CANTITĂȚILOR MICI DE FOSFOR

Constanța Gheorghiu și Elena Rădulescu

Rolul important, pe care îl ocupă fosforul în domeniile foarte variate ale chimiei, a determinat pe cercetători de a institui cît mai multe metode analitice pentru dozarea acestui element.

Dăm mai jos principiile numeroaselor metode indicate în literatura de specialitate, pentru dozarea fosforului.

I. Principiul care stă la baza unei serii de metode foarte utilizate, constă în formarea derivaților de la heteropoliacidul dodecamolibdofosforic. Metodele bazate pe acest principiu sînt următoarele :

1. Determinarea ca fosfomolibdat de amoniu, [1, 2].
2. Determinarea ca fosfomolibdat de oxichinoleină, [3, 4].
3. Determinarea ca fosfomolibdat de strichinină [6].
4. Metode bazate pe reducerea molibdenului din fosfomolibdat]7,8[.
5. Determinarea sub formă de fosfomolibdat de nitropentamină de cobalt (III) [9].
6. Determinarea prin măsurarea volumului combinației cu eter a acidului dodecamolibdofosforic [10].
7. Metodă indirectă prin distilarea amoniacului din fosfomolibdat de amoniu [11].

II. Principiul pentru dozarea fosforului ce se bazează pe formarea fosfatului de magneziu și amoniu [12, 13, 14, 15].

III. Determinarea fosforului se bazează și pe formarea de săruri greu solubile ale acidului fosforic, și anume :

1. Determinarea ca fosfat de uranil [16].
2. Determinarea ca fosfat de argint [17].
3. Determinarea ca fosfat de plumb [18].
4. Determinarea ca fosfat de fier (III), [19].
5. Determinarea ca fosfat de bismut [20].

Metodele analitice existente se bazează pe principiile de mai sus și pot fi gravimetrice, volumetrice, complexometr ce, colorimetrice, potențiometrice, amperometrice, polarimetrice, conductometrice, polarografice si nefelometrice. De asemenea, se mai utilizează și metode bazate pe folosirea schimbătorilor de ioni.

Un loc însemnat îl ocupă metodele indirecte pentru determinarea fosforului, care datorită preciziei și reducerii timpului de lucru, înlocuiesc cu succes metodele devenite clasice.

In plus, datorită factorului de transformare extrem de mic, metodele indirecte pot fi folosite și pentru microdozarea fosforului.

O metodă gravimetrică indirectă, pentru determinarea fosforului, constă în dozarea molibdenului din fosfomolibdat de amoniu, ca molibdat de plumb. Final, molibdatul de plumb se calcinează la 600...700°C, pînă la greutate constantă. Factorul de transformare este 0,00704.

Diemar și Baier [11] determină indirect fosforul prin distilarea amoniacului din fosfomolibdat de amoniu. Factorul de transformare este 0,738.

Metoda propusă de noi pentru dozarea fosforului se bazează tot pe determinare indirectă, și anume determinarea molibdenului din fosfomolibdat de amoniu, sub forma combinației complexe]21] :

$$[Mo\ S_4]\ [Cr(NH_3)_5\ Cl].$$

Factorul de transformare fiind 0,006517, metoda permite să se determine în condițiile de analiză macrogravimetrică, cantități mici de fosfor și anume pînă la 0,1 mg P. Precizia metodei este foarte bună, eroarea fiind de cel mult 2γ. Metoda este rapidă și datorită faptului că final, uscarea se face cu alcool și eter la vid.

Această metodă gravimetrică pentru dozarea cantităților mici de fosfor, instituită de noi, prezintă avantajul față de celelalte metode indirecte menționate mai sus, prin rapiditate, precizie și prin faptul, că dă posibilitate dozării cantităților mici de fosfor, macrogravimetric.

Modul de lucru

Soluția ce conține între 0,5 și 2 mg P_2O_5 se aduce la un volum de 50 ml și se face precipitarea fosforului în mediu neutru sau slab azotic, cu o soluție de molibdat de amoniu, azotat de amoniu și acid azotic în proporțiile indicate în literatură, după cantitățile de fosfor conținute în analiză.

După 15 minute, precipitatul de fosfolibdat de amoniu se filtrează printr-un creuzet A_2 si se spală cu o soluției de azotat de amoniu 1 %, pînă la eliminarea excesului de molibdat de amoniu.

Precipitatul de fosfomolibdat de amoniu se dizolvă într-o cantitate minimă de NH_4OH, creuzetul se spală bine cu apă și în soluția adusă la un volum de 25 ml, se trece un curent de H_2S, cîteva minute, pînă ce soluția se colorează intens în roșu.

Se obține astfel în soluție sulfomolibdat de amoniu; soluția se diluează la 50—80 ml, după care se adaugă o soluție de clorură pentamino-cromică, circa 0,3 % în exces, pînă ce se obține o soluție colorată în roșu deschis. Se agită 2—3 minute și apoi se trece precipitatul într-un creuzet cu masa filtrantă A_2; ca soluție de spălare se folosește o soluție ce conține 0,8 g reactiv (clorură pentamino-cromică) și 0,5 ml amoniac la 1 000 ml apă.

Precipitatul din creuzet se spală apoi cu alcool 94% și pe urmă cu alcool și eter absolut, după care este uscat în vid timp de 5—10 minute.

Factorul de transformare este : 0,006517; ($\log \overline{3}$, 81405).

Precizia acestei metode a fost urmărită pe cantități de fosfo ce au variat între 0,1—1 mg P.

Pentru cantități ce depășesc 1 mg fosfor se recomandă să se lucreze cu cota parte de la balon cotat, astfel încît final să se obțină o cantitate de $[Mo\ S_4]\ [Cr\ (NH_3)_5Cl]$ între 0,02 și 0,2 g.

Rezultatele obținute cu această metodă sînt trecute în tabela alăturată. După cum se constată, diferențele între cantitățile de fosfor găsite și cele existente sînt de ordinul γ și anume : între −0,4 γ și +2 γ (tabela 1).

Tabela 1

Nr. crt.	P conținut mg	$MoS_4[Cr(NH_3)_5Cl]$ cîntărit g	P găsit mg	Diferența mg
1	1,141	0,1755	1,143	+ 0,002
2	$0,570_5$	0,0875	$0,570_2$	− $0,000_3$
3	$0,570_5$	0,0876	$0,570_9$	+ $0,000_4$
4	$0,285_2$	0,0438	$0,285_4$	+ $0,000_2$
5	$0,285_2$	0,0438	$0,285_4$	+ $0,000_2$
6	$0,228_2$	0,0351	$0,228_7$	+ $0,000_5$
7	$0,228_2$	0,0351	$0,228_7$	+ $0,000_5$
8	$0,171_1$	0,0263	$0,171_4$	+ $0,000_3$
9	$0,171_1$	0,0262	$0,170_7$	− $0,000_4$
10	$0,114_1$	0,0177	$0,115_4$	+ $0,001_3$

Prepararea reactivului

Reactivul utilizat în această metodă poate fi preparat după metoda O. Christensen [22].

Într-o eprubetă conținînd amoniac lichid se introduce sodiu metalic și sare Mohr [23], în proporție de 0,05 g sodiu metalic și 0,02 g sare Mohr la 80 ml amoniac lichid. Se adaugă apoi, în mici cantități, clorură cromică anhidră (10 g pentru proporțiile menționate mai sus). Se lasă apoi eprubeta să revină cu încetul la temperatura ambiantă pînă ce excesul de amoniac a fost evaporat. Masa rezultată se trece într-o pîlnie Büchner și se spală cu apă rece pînă ce o porțiune din filtrat are o nuanță slab galbenă. Tratîndu-se apoi soluția galbenă cu acid azotic, se obține $[Cr\ (NH_3)_6]\ (NO_3)_3$.

Trebuie menţionat faptul că, dacă se lucrează cu amoniac perfect uscat, randamentul în hexamină se măreşte, în timp ce în cazul invers se măreşte randamentul în pentamină. Reziduul roşu rămas în pîlnie după extracţia hexaminei cu apă, se fierbe cu acid clorhidric. Produsul astfel obţinut este filtrat prin decantare şi spălat de două trei ori cu apă rece. Substanţa solidă rămasă pe filtru se dizolvă în apă după ce în prealabil a fost adăugat în vasul de filtrare acid clorhidric răcit la ghiaţă. Pudra roşie-deschis, cristalină de $[Cr(NH_3)_5 Cl] Cl_2$ care rezultă, se filtrează, se spală cu foarte puţină apă rece, apoi cu alcool şi se usucă pe o placă poroasă.

Concluzii

S-a instituit o metodă pentru dozarea cantităţilor mici de fosfor, bazată pe determinarea indirectă şi anume dozarea molibdenului din fosfomolibdat de amoniu, sub forma de :

$$[MoS_4] [Cr(NH_3)_5 Cl]$$

Metoda utilizează condiţiile macrogravimetrice şi datorită factorului de transformare 0,006 conduce la determinări microchimice pînă la 0,1 mg fosfor, cu erori de ordinul γ pentru fosfor.

În plus, uscarea precipitatului făcîndu-se cu alcool şi eter la vid, timpul unei determinări nu depăşeşte 3/4 oră.

Bibliografie

1. Fresenius R., Neubauer C. und Luck E., *Fr.* 10, 133, 1871.
2. Neubauer H. und Lücker F., *Fr.* 51, 161, 1912.
3. Berg R. und Teitelbaum M., *Angew. Ch.* 41,611, 1928.
4. Scharrer K., *C.* 98 I, 1711 1927.
5. King E. J. und Delory E. G., *Biochem. J.* 31 2046, 1937.
6. Gorbach G. und Kostic M., *Mikrochem.* 23, 176, 1937.
7. Krunholz P., *Z. anorg. Ch.* 212, 97, 1933.
8. Scheel C. K., *Fr.* 105, 256, 1936.
9. Furman H. N. und State M. H., *Ind. Eng. Chem. Anal.* Edit. 8,420, 1936.
10. Copaux H., *C. R.* 173, 656, 1921.
11. Diemair W. und Baier R., *Fr.* 133, 7, 1951.
12. Tananaeff N. A. und Ssawtschenko S. P., *C.* 104, II, 1899, 1933
13. Abesser O., Jani W. und Märcker M. *Fr.* 12,239, 1873.
14. Winkler W. L., *Angew. Chem.* 32, 99, 1919.
15. Huditz F., Flaschka H. und Petzold I., *Fr.* 135, 333, 1952.
16. Leconte, *C. R.* 29, 55, 1849.
17. Cottereau, *C. R.* 28, 128, 1849.
18. Cattelain E. und Chabrier P., *C. R.* 205, 49, 1937.
19. Klement R., *Fr.* 136, 19, 1952.
20. Chlopin Ja N., Rafalowitsch A. N. und Priwalova P. K., *Fr.* 132, 383, 1951.
21. Spacu G. şi Gheorghiu C., *Comunicările Acad. R. P. R.*, 1955, t. V. nr. 5, pag. 853
22. Christensen O., *Zch. Anorg. Chem.* 4, 229, 1889.
23. Oppegard L. A., Bailarejr C.J., *Inorg. Syntheseis*, 3, 153, 1950; *C.* 1952, 1459.

Laboratorul de Chimie Anorganică şi Analitică
Universitatea C. I. Parhon
Bucureşti

O METODĂ AVANTAJOASĂ PENTRU PREPARAREA ESTERULUI HEXANITRIC AL SORBITEI

Conf. Maria Ionescu şi J. Brandsch

Obţinerea în laborator a esterului hexanitric al sorbitei a preocupat nu demult pe doi cercetători polonezi [1] care descriu prepararea acestei substanţe precum şi a esterului pentanitric al sorbitei cu amestec nitrant, reţetele date fiind reproductibile.

Deoarece cu metoda amintită este necesar un timp relativ lung pînă se ajunge la substanţe pure, am aplicat la sorbită, în vederea obţinerii esterului hexanitric, o metodă generală pentru esterii nitrici [2] care supune substanţele cu funcţiuni hidroxilice acţiunii unui amestec de acid azotic concentrat şi anhidridă acetică. Această metodă are o serie de avantaje, şi anume randamentul în ester hexanitric este mai mare, substanţa este mai pură şi timpul de întărire este cu mult mai scurt.

Practic se lucrează în modul următor :

Se picură 36 ml HNO_3 ($d = 1{,}50$) în 150 ml anhidridă acetică, răcită cu un amestec de gheaţă şi sare, se menţine temperatura tot timpul adăugării în jur de 0°C. Se răceşte apoi la −5°C şi se adaugă treptat 3 g sorbită fin pulverizată. În tot timpul reacţiei temperatura nu trebuie să depăşească 0°C. După aceasta, amestecul de reacţie se toarnă într-un volum mare de apă, iar produsul alb separat se întăreşte peste noapte. Rezultă 6,8 g produs brut, ceea ce reprezintă un randament de 91,28 %. Amintim că randamentul în produs brut, în cazul cînd se lucrează cu amestec nitrant, este 80 %.

Substanţa brută se purifică prin dizolvare în alcool şi precipitare fracţionată cu apă. Astfel se obţine esterul hexanitric al sorbitei pur cu p. t. 55°C.

Universitatea Victor Babeş, Catedra de chimie organică, Cluj.

Bibliografie

1. Urbanski T., Kwiatowska S. : *Rocziniki Chemii* 25, 312, 1951.
2. Desseigne G. : *Bull. Soc. Chim. France*, 98, 1946.

ADITIVI INHIBITORI DE OXIDARE

(ESENŢĂ DE TEREBENTINĂ FOSFOSULFURATĂ)

Chim. Rositta Charles şi ing. Rodica Pîrvulescu *)

Condiţiile severe la care sînt supuse uleiurile lubrifiante în motor, ca : temperaturi înalte, catalizatori metalici şi prezenţa oxigenului din aer, provoacă o oxidare a hidrocarburilor care se găsesc în uleiuri, conducînd la efecte nedorite cum ar fi coroziunea lagărelor, blocarea segmenţilor etc. Produsele intermediare de degradare termo-oxidantă a uleiurilor minerale nu se cunosc încă bine [1]. Una din primele faze ale oxidării pare a fi oxidarea parţială a moleculelor nestabile pentru a forma peroxizi organici. Aceştia sînt mai departe oxidaţi în aldehide sau alcooli, care trec apoi în cetone, respectiv acizi organici şi în final la produse polimerizate cu greutate moleculară mare. Aceste produse finale de oxidare sînt puternic corosive pentru lagărele construite din aliaje de cadmiu, bronz-plumb etc. De asemenea, aceste produse

*) Institutul de Cercetări Petrolifere

au tendința de a deveni viscoase gomind segmenții și dînd depozite pe piston și supape.

Pentru a se evita parțial degradarea termo-oxidantă a uleiurilor lubrifiante, se folosesc inhibitori de oxidare. Acești aditivi cu acțiune inhibitoare sînt produse organice de sinteză cu o structură chimică foarte variată, și anume :

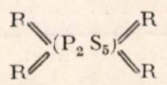
— amine aromatice ;
— sulfuri fenolice ;
— seleno fosfați ;
— săruri de zinc ale acizilor ditiofosforici ;
— terpene fosfosulfurate ;
— tiouree simetrice etc.

Mecanismul exact al funcționării acestor inhibitori de oxidare, este ca și procesul de oxidare, încă necunoscut. Ar fi oarecum impropriu deci să-i numim antioxidanți pentru că ei nu previn fenomenul de oxidare al uleiurilor, ci introduși în ulei opresc reacția în lanț a oxidării la stadiul inițial, descompunînd peroxizii în substanțe care nu mai sînt nocive, întîrzie reacția de oxidare sau merg pe linia orientării reacției de oxidare spre formarea de substanțe care de asemenea nu au acțiune nocivă.

*

În lucrarea de față vrem să arătăm cîteva rezultate obținute în laborator cu un aditiv cu fosfor sintetizat de noi în comparație cu aceeași formulă sintetizată și primită din străinătate, pe care o vom numi AX - 1. Este vorba de un aditiv fosfosulfurat și anume un produs de reacție obținut, cînd se tratează esența în terebentină cu pentasulfură de fosfor. Terpenele fosfosulfurate sînt aditivi menționați în literatura de patente [2], [3], [4] ca avînd o acțiune inhibitoare pronunțată.

Esența de terebentînă este un amestec de α- și β-pinen, are p.f. cuprins între 153 ... 160°C, în care interval distilă circa 92 %, $d_4^{20} = 0{,}855 - 0{,}865$ și $N_D^{20} = 1{,}467 - 1{,}475$. Această esență de terebentină este de proveniență sovietică (GOST 1571—42). Reacția care are loc este foarte complexă ; se formează probabil mai curînd o gamă de produse finale, decît un singur tip de produs final. În această reacție nu se degajă deloc H_2S și se obține un produs de adiție al P_2S_5 la dublele legături ale moleculelor de terpenă. O schemă generală a acestei reacții se poate vedea mai jos [5].



în care R este α-sau β-pinen.

Reacția se face [6] introducîndu-se P_2S_5 (tehnică) fin pulverizată peste esența de terebentină diluată cu un ulei spindel și încălzită la 120°C. Apoi se ridică temperatura la 150°C și se menține astfel pînă la terminarea reacției. Produsul răcit la 80 ... 90°C se filtrează printr-o pîlnie cu placă poroasă G_2.

Aditivul se obține în acest mod, sub forma unui concentrat în ulei cu un randament de 96 %.

Redăm mai jos analiza aditivului sintetizat de noi (ICEP-102), în comparație cu aditivul AX-1 și cu alte formule similare publicate în literatură (tab. 1)

Tabela 1

ANALIZA ADITIVULUI SINTETIZAT ICEP - 102 ÎN COMPARAȚIE CU ADITIVUL AX - 1

	Teoretic	ICEP-102	A X -1	Date publicate în patente
% Sulf	10,45	12,74	12	12,5
% Fosfor	4,05	3,90	4,7	5,1

Dozarea de sulf s-a făcut prin metoda Grotte, iar fosforul prin metoda Lorentz.

Uleiurile utilizate 407 și 5 304 sînt reprezentative pntru două categorii de uleiuri mult întrebuințate în R.P.R. și anume :

— uleiurile solventate cu indice de viscozitate min. 90 din grupa 400, utilizate la autovehicule, și

— uleiurile rafinate cu H_2SO_4 cu indice de viscozitate 50, utilizate la tractoarele agricole.

Aceste uleiuri au fost aditivate cu inibitorii AX-1 și ICEP-102 în concentrații de 0,3 %, 1 % și 3 %. Cu probele astfel obținute s-au făcut încercări de comportare pe diferite aparate de laborator în vederea stabilirii proprietăților lor de termostabilitate — în comparație cu uleiurile neaditivate.

Ca metode de laborator au fost utilizate metodele Kreulen și P.D.Z., alegerea lor făcîndu-se pe criteriul unei cît mai apropiate reproduceri a condițiilor de exploatare.

Metoda Kreulen [7] asigură oxidarea unei pelicule subțiri de ulei ce este recirculată pe o placă de oțel fixată în interiorul unui tub de cuarț la temperatura de 250°C, timp de 12 ore. Aprecierea rezultatelor se face pe baza depozitului depus pe placă și a analizelor distilatului obținut.

Cu ajutorul metodei Papok—Danilin—Zuseva (P.D.Z.) [9], [10] o peliculă subțire de ulei este expusă oxidării pe o suprafață metalică într-un termostat, la 250°C, un timp determinat după care, pe baza diferențelor de greutate se determină trei parametri [8] : volatilitatea (%), fracțiunea utilă (%) și lacul (%). Volatilitatea (*V*) dă indicații asupra compoziției fracționare a uleiului supus încercării stabilind pierderile prin evaporare ; valoarea ei include de asemenea și produsele volatile care rezultă în urma pocesului de oxidare cracantă. Fracțiunea utilă (*FU*) reprezintă fracțiunea de ulei rămasă nemodificată, și care asigură lubrifierea. În sfîrșit, ultimul parametru indică tendința uleiului respectiv de a forma lac (*L*). Uleiul a fost expus în termostat timp de 80 minute.

Dăm mai jos rezultatele obținute (tab. 2).

Tabela 2

Uleiul	Kreulen	P. D. Z.			Rezultatele analizelor*)		
	Depozit pe placă, mg	*V* %	*FU* %	*L* %	Aciditate mg KOH/g	Cifră de saponificare mg KOH/g	Rășini %
407	0,2646	82,0	2,0	16,0	3,80	16,97	8,88
407 + 0,3 % AX—1	0,1788	80,0	17,0	3,0	2,86	8,82	7,30
407 + 1 % AX—1	0,2531	76,0	24,0	0,0	1,60	4,81	8,37
407 + 3 % AX—1	0,5989	76,0	23,5	0,5	—	—	—
407 + 0,3 % ICEP—102	0,1399	80,0	14,0	6,0	3,09	8,12	7,40
407 + 1 % ICEP—102	0,2600	76,5	21,5	0,0	1,91	6,94	8,05
407 + 3 % ICEP—102	0,8338	77,0	23,0	0,0	—	—	—
5304	0,1777	89,5	0,0	10,5	3,02	9,74	7,60
5304 + 0,3 % AX—1	0,1482	92,0	2,0	6,0	2,15	6,55	8,90
5304 + 1 % AX—1	0,6166	91,5	3,0	5,5	1,62	5,97	7,60
5304 +3 % AX—1	0,1775	91,0	1,0	8,0	—	—	—
5304 + 0,3 % ICEP—102	0,1645	94,0	1,5	4,5	2,24	7,27	8,50
5304 + 1 % ICEP—102	0,5965	93,0	2,0	5,0	—	—	—
5304 + 3 % ICEP—102	1,1788	93,0	1,0	6,0	1,71	6,07	7.90

*)Analizele sînt făcute în cadrul laboratorului de analize al institutului. Ele au fost efectuate pe uleiurile uzate provenite de la metoda Kreulen, și anume uleiul distilat.

După cum se vede, rezultatele obținute cu cei doi aditivi sînt foarte apropiate ceea ce confirmă reproducerea exactă a formulei aditivului AX-1 în formula lui ICEP-102.

Uleiurile 407 și 5 304 aditivate prezintă fracții utile mărite și o înclinare mai redusă spre formare de lac decît uleiurile de bază.

Se remarcă o comportare superioară a uleiului 407 aditivat decît a uleiului 5 304 aditivat, această diferenţă putînd fi atribuită unei compoziţii chimice diferite.

În privinţa depunerii pe placa înclinată (metoda Kreulen) aceasta ar da indicaţii în legătură cu proprietatea uleiului de a menţine în suspensie produşii de condensare formaţi în urma procesului de oxidare, proprietate numită detergenţă.

Aditivii inhibitori AX-1 şi ICEP-102 par a avea şi proprietatea de a fi detergenţi dar la concentraţie mică ; la concentraţie de 3% se comportă ca un catalizator al procesului de coagulare al particulelor aflate în suspensie, provocînd depuneri mărite faţă de uleiul bază.

După cum am mai spus, pentru a putea aprecia cu ajutorul acestei metode acţiunea inhibitoare a aditivilor antioxidanţi se fac analizele distilatelor obţinute. Cîteva dintre rezultatele analizelor efectuate prin sondaj sînt prezentate în tabela 2. După cum se vede, creşterea concentraţiei de aditiv AX-1, în cazul ambelor uleiuri, duce la scăderea valorii acidităţii organice şi a cifrei de saponificare.

În cazul aditivării cu ICEP-102, sensul modificării constantelor menţionate mai sus este acelaşi, iar valorile lor analitice sînt foarte apropiate, ceea ce confirmă încă o dată identitatea acestor aditivi.

În ceea ce priveşte contribuţia analizelor distilatelor în aprecierea comportării aditivilor utilizaţi, aceasta are la prima vedere un caracter indicativ. După cum am mai spus, procesul de oxidare merge pe două direcţii principale :

— pe linia formării acizilor, şi

— pe linia formării produşilor de condensare, trecînd prin faza de răşini.

În cazul de faţă se pare că aditivii experimentaţi nu promovează mărirea concentraţiei de răşini, ceea ce se poate constata din valorile analitice ale acestora, care rămîn practic constante

Scăderea valorilor acidităţii organice şi a cifrei de saponificare dovedeşte influenţa pozitivă a aditivilor AX-1 şi ICEP-102 în inhibarea procesului de oxidare, pe linia formării acizilor.

Aceşti aditivi inhibitori de oxidare se folosesc împreună cu aditivi detergenţi, cei din urmă avînd rolul de a menţine în suspensie produsele de degradare insolubile în ulei.

Cercetările ce privesc aditivii menţionaţi sînt în curs prevăzîndu-se studiul lor la bancul de motoare al Institutului.

Problema îmbunătăţirii calităţilor de ungere a uleiurilor este de actualitate în R.P.R. şi nu poate fi rezolvată decît printr-o fabricare şi utilizare de aditivi pe o scară cît mai largă. Avînd în vedere că uleiurile ca atare, indiferent de calitatea lor, nu pot face faţă solicitărilor la care sînt supuse în maşinile moderne.

Bibliografie

1. Brent Malin, *Intrebuinţarea inhibitorilor de oxidare şi coroziune.* Oil and Gas Journal nr. 4, pag. 240, 1955.
2. Bishop W.,U.S. 2.662. 856/15.XII, 1953 C.A. vol. 48, pag. 3024, 1954.
3. May R.L., U.S. 2. 486. 188,25.X. 1949. C.A. vol. 44, pag. 1255, 1950.
4. Berger H. şi Fuller E., U.S. 2.416.281, 25.II.1947 C.A. vol. 41, pag. 2887, 1947.
5. Georgi K. W., *Motor Oils and Engine Lubrication,* pag. 163—8, 1951.
6. Charles R., *Aditivi antioxidanţi pentru lubrifianţi,* Raport ICEP 1956, nepublicat.
7. Valent R. şi Pîrvulescu R., *Raport ICEP* 1956 nepublicat.
8. Pîrvulescu R., *Metoda P.D.Z. pentru aprecierea comportării uleiurilor în strat subţire.* Raport ICEP 1956.
9. Pîrvulescu R., *Metoda P.D.Z. pentru aprecierea comportării uleiurilor în strat subţire.* Raport ICEP 1956.
10. Pîrvulescu R., *Metoda P.D.Z. pentru aprecierea comportării uleiurilor în strat subţire.* Raport ICEP 1956.

CRONICĂ

Al doilea Congres al Societăţii internaţionale pentru studiul grăsimilor a avut loc între 21 şi 23 octombrie 1957, la Paris. Printre comunicările prezentate menţionăm :

— contribuţii la studiul catalizei polimerizării uleiului de in cu ajutorul fluorurii de bor ;

— o nouă metodă pentru rafinarea uleiurilor cu ajutorul acetonei ;

— prepararea de cetone simetrice alifatice saturate sau policnice plecînd de la uleiuri naturale ;

— fracţionarea acizilor graşi ;

— spectrofotometria în infraroşu a uleiului de in ;

— determinarea micilor cantităţi de sulfaţi minerali în uleiurile sulfonate ;

— prepararea de diacizi alifatici saturaţi superiori prin oxidarea cu acid azotic a monoacizilor graşi saturaţi sau a esterilor lor ;

— rafinarea uleiurilor prin percolare ;

— acizii polimeri ai uleiurilor sicative ;

— prepararea cetonelor alifatice superioare simetrice nesaturate ;

— noi progrese în domeniul săpunurilor şi detergenţilor sintetici ; perspective de viitor privind utilizarea lor în India.

— cromatografia compuşilor alifatici de masă moleculară ridicată ;

— producerea derivaţilor azotaţi ai acizilor graşi ;

— aplicaţiile higrofotografiei pentru studiul apei în grăsime.

*

A XXVI-a expoziţie a industriei chimice are loc la New-York, între 2 şi 6 decembrie 1957 ; această expoziţie are anul acesta ca temă : creşterea producţiei şi scăderea preţului de cost.

*

La Milano a avut loc în zilele de 30 septembrie — 10 octombrie, un congres organizat de Asociaţia italiană de metalurgie, cu tema : tratamente de suprafaţă ale aluminiului.

Între 17 şi 19 septembrie 1957 a avut loc la Oxford un congres privind interreacţiile în soluţii ionice. Cu acest prilej s-au prezentat următoarele referate :

— interpretarea statistică în teoria electroliţilor tari ;

— determinarea interreacţiilor generale şi specifice în soluţii ;

— efecte termice ale interreacţiilor între ionii de aceeaşi sarcină ;

— repartiţia ionilor în soluţii apoase de electroliţi binari simpli ;

— interreacţie ionică, disociaţie şi structură moleculară ;

— constanta de disociere a sulfatului de cupru în soluţie apoasă ;

— studii termodinamice cu privire la asocierile de ioni ;

— cîteva date interesante privind structura, prin studiul interreacţiei ion-solvent în soluţii apoase : propunerea unei noi structuri pentru apă ;

— un nou studiu în problema solvatării ionilor ;

— proprietăţile termodinamice ale soluţiilor de acid clorhidric.

— o teorie nouă a interreacţiei ion-solvent ;

— proprietăţile soluţiilor concentrate de acizi ;

— solvatarea chimică a soluţiilor acide concentrate ;

— interreacţia ion-solvent şi viscozitatea soluţiilor de electroliţi tari ;

— solvatarea ionilor H^+ şi OH^- în apă prin măsurători termice ;

— solvatarea ionică şi potenţialul de suprafaţă a electroliţilor apoşi ;

— difracţia razelor X a soluţiilor apoase de electroliţi :

— acţiunea variaţiei mediului asupra spectrului de absorbţie electronică a anionilor solvataţi ;

— interreacţia specifică a doi ioni într-un electrolit apă tare.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Analitică

DETERMINAREA APEI ÎN HIDROXID DE SODIU S-a elaborat o metodă cu ajutorul căreia se poate determina conținutul în apă a hidroxidului de sodiu, cu o exactitate de 0,01 %, în 45 minute. Proba de analizat se încălzește într-un vas de nichel avînd un diametru de 70 mm și o înălțime de 150 mm. Prin capacul vasului este introdus pînă la fund un tub de barbotare și capacul este prevăzut cu un tub care servește la eliminarea gazelor. Vasul se încălzește la 350°C și se barbotează prin conținut un curent de azot uscat. Umiditatea antrenată cu curentul de azot este adsorbită cu ajutorul unui tub U, umplut cu perclorat de magneziu anhidru și cîntărit în prealabil.

012—3—052

DETERMINAREA APEI ÎN ALCOOL ETILIC Solubilitatea bicromatului de potasiu în amestecuri de alcool-apă crește paralel cu conținutul în apă. Cantitatea de $K_2Cr_2O_7$ dizolvată poate fi determinată pe cale fotometrică. Soluția trebuie să fie acidulată cu acid acetic pentru a deplasa echilibrul cromat-bicromat spre bicromat.

La 50 ml alcool de analizat se adaugă 5 g bicromat de potasiu, se acidulează cu 1 ml acid acetic și se agită 20 minute. Apoi se filtrează o parte și se determină extincția filtratului la 520 mμ. Absorbția depinde de temperatură. Se determină în prealabil o curbă de etalonare, cu alcool etilic cu adaosuri de apă cunoscute.

012—3—053

DETERMINAREA RĂȘINILOR EPOXIDICE Răşinile epoxidice de tip bifenol pot fi determinate cantitativ, pe baza coloraţiei albastre care se formează cu formaldehida în soluție de acid sulfuric. În vederea obținerii rezultatelor reproductibile, se prepară reactivul de formaldehidă zilnic, prin dizolvare de 0,15 g paraformaldehidă în 10 ml soluție de acid sulfuric (care a fost preparată prin amestecare de 10 ml apă cu acid sulfuric 95—96 %, pînă la un volum de 100 ml). Materialul de analizat se dizolvă în metil-etil cetonă, sau în cazul cînd nu se poate obține o soluție limpede cu acest solvent, în dioxan si apoi se ia din această soluție o cantitate corespunzătoare a 15 mg substanță uscată (cel mult 3 ml) și se usucă într-un balon Erlenmeyer, într-o etuvă, la 105.... 110°C. Reziduul se dizolvă în 3 ml acid sulfuric concentrat — nepermițînd accesul umidității din atmosferă — pe baie de apă, la 40°C, timp de 30 minute, agitînd din cînd în cînd. Apoi se adaugă 2 ml reactiv de formaldehidă, se lasă în repaos 30 minute la 40°C, se toarnă în apă și se diluează cu apă pînă la un volum de 200 ml și se colorimetrează după 2 ore la 650 mμ. Se determină în prealabil o curbă de etalonare. Dacă rezultatul găsit este sub 5 mg răşină epoxi, atunci se repetă determinarea cu numai 10 mg substanță uscată adăugînd 5 mg răşini epoxi pur.

012—3—054

DETERMINAREA INSECTICIDELOR ORGANICE CLORURATE Insecticidele organice clorurate pot fi ușor determinate prin eliminarea completă sau parțială a clorului legat organic prin percolarea soluției acidulate a insecticidului, printr-o coloană umplută cu zinc granulat. Fracțiunea de clor, care se elimină sub forma de ioni de clor, depinde de structura moleculară a compusului și reprezintă o valoare reproductibilă pentru unul și același insecticid. Ionul de clor eliminat se titrează potențiometric cu azotat de argint.

Un mare avantaj al acestei metode constituie faptul că se pot determina componenții unor amestecuri tehnice cu o exactitate care nu poate fi atinsă prin determinarea clorului total.

Se utilizează o coloană de sticlă borosilicat avînd o lungime de circa 415 mm și un diametru de circa 22 mm.

Se indică într-o tabelă clorul eliminabil cu ajutorul acestei metode dintr-o serie de insecticide și herbicide clorurate, dînd concomitent și factorul de conversie.

012—3—055

Macromolecule

CAUCIUC SINTETIC PENTRU AVIOANE SUPERSONICE S-a pus la punct fabricarea unui nou cauciuc sintetic, care poate fi folosit cu succes în avioane supersonice. Acest cauciuc își păstrează elasticitatea într-un interval de temperatură de — 36 și + 205°C și nu este atacat de combustibil lubrifianți și fluide hidraulice. Noul cauciuc este de tip poliesteric și a fost sintetizat din clorură de adipil și un diol fluorurat.

012—4—047

RĂȘINĂ SINTETICĂ Prin încălzirea izo-propenil-carboxilaților avînd formula generală $CH_2 = C(CH_3)O \cdot CO\ R$, se formează, prin polimerizare o răşină macromoleculară, care conține un număr mare de legături duble. *R* înseamnă un radical cu 1—3 atomi de carbon, sau o grupă fenilică. Prin copolimerizarea cantităților molare de izopropenil carboxilați cu un dialchil fumarat, la 190—250°C, se formează de asemenea un compus macromolecular cu proprietăți similare. Grupa alchilică din fumarat trebuie să conțină 1—4 atomi de carbon. În loc de fumarat se pot întrebuința și maleați.

012—4—048

MASE PLASTICE POLIAMIDICE Mase plastice poliamidice, cu umplutură din disulfură de molibden se întrebuințează la confecționarea pieselor de pompe, folosite la transportul combustibilului în avioane de reacție sau rachete. Aceste produse au o stabilitate termică și dimensională foarte mare și nu necesită lubrifianți, deoarece sulfura de molibden din compoziția lor servește în acest scop.

012—4—049

DERIVAȚI ORGANO-STANICI Derivații organo-stanici, alchil, aril și alchil-arilici ai monoesterilor glicerinei servesc drept stabilizatori pentru mase plastice. În acești compuși, radicalul de hidrocarbură este legat prin intermediul atomului de staniu, cu atomul de oxigen al glicerinei.

012—4—050

COPOLIMERI DIN TRIFLUOR-CLORETILENĂ ŞI IZOBUTILENĂ Un copolimer din C_2F_3Cl şi izobutilenă se obţine prin folosirea unui catalizator de peroxid de acetil, la temperaturi între −20 şi + 70°C. Durata reacţiei: 30 minute pînă la 12 zile. Produsul rezultat poate fi întrebuinţat pentru obţinerea fibrelor, care rezistă la acetat de etil, toluen şi acid azotic fumant, timp de 8 ore.

012—4—051

CERURI SINTETICE PE BAZĂ DE POLIETILENĂ S-au pus în comerţ ceruri pe bază de polietilenă, cu puncte de topire între 90...106°C, care, cu toate că au puncte de topire ridicate, nu sînt friabile, ci elastice. Ele sînt solubile în hidrocarburi alifatice şi aromatice, la temperaturi de peste 83°C şi sînt insolubile în solvenţi reci. Culoarea acestor ceruri este albă, pînă la slab gălbuie. Cerurile polietilenice sînt comparabile cu cerurile naturale, hidrocarburile solide cu multe răşini naturale şi vinilice şi cu coloranţii solubili în grăsimi. Ele pot fi folosite la fabricarea cremei de ghete, a cerurilor de parchete, a politurilor de auto şi de mobile, a hîrtiei carbon. În industria articolelor de cauciuc, a lacurilor, a cernelurilor de tipar şi la impregnarea hîrtiilor pentru confecţionarea paharelor, ambalajelor, etc.

012—4—052

PROGRESE ÎN DOMENIUL MASELOR PLASTICE ŞI A RĂŞINILOR SINTETICE, ÎN ANUL 1956 Polimerizarea olefinelor a fost problema cea mai mult discutată în anul 1956. O nouă realizare, polipropilena, a fost anunţată, însă nu a fost fabricată încă pe scară industrială. Din punct de vedere al preţului, se pare că polipropilena va putea concura cu polietilena; din punctul de vedere al întrebuinţării însă, actualmente există încă dificultăţi din cauza cristalizării excesive la îmbătrînire şi a stabilităţii mai reduse la oxidare.

Fabricarea polietilenei cu ajutorul unui catalizator în fază eterogenă a fost anunţată pentru brevetare.

Prin modificarea procedeului la presiune înaltă (se pare că prin aplicarea unui catalizator eterogen) s-au putut obţine polietilene avînd o densitate mare, similară polietilenelor obţinute la presiune joasă. Aceşti polimeri au puncte de înmuiere destul de înalte şi rezistă la apa fierbinte, spre deosebire de produsele obţinute la presiuni joase. În aceste condiţii se întreabă dacă metoda cu presiune joasă prezintă vre-un avantaj? Cumpărări de licenţe pentru acest procedeu dovedesc însă utilitatea metodei.

Copolimeri din stiren şi izobutilenă au fost fabricaţi pentru prima dată în cantităţi industriale, în anul 1956. Proprietăţi optime au acele produse care conţin cei doi componenţi în proporţie de 1 : 1. Ei vor putea concura cu polietilenele avînd o impermeabilitate mai bună faţă de vaporii de apă şi sînt mai transparenţi.

Dintre răşinile sintetice puse la punct în anul 1957 trebuie menţionate răşinile pe bază de policarbonaţi, obţinute din bifenol şi fosgen. Acestea sînt termoplastice, avînd puncte de înmuiere înalte şi rezistenţe bune la căldură şi la oxidare.

Compuşi macromoleculari noi au fost obţinuţi pe bază de diclor-ciclooxabutan. Aceşti polimeri au proprietăţi mecanice electrice şi chimice excelente şi pot fi folosiţi pentru confecţionarea peliculelor şi a fibrelor. Cercetările s-au ocupat concomitent cu compuşii ciclohexabutanici, fără conţinut în clor.

O dezvoltare interesantă a fost realizată prin obţinerea formaldehidei polimerizate în prezenţa unor catalizatori noi, ca de exemplu trifenilfosfină, la temperaturi joase. Avînd în vedere producţia mare de formaldehidă şi proprietăţile noului polimer, perspectivele formaldehidei polimerizate sînt bune.

A fost obţinut un nou elastomer fluorurat, cu un conţinut de 65% fluor, prin copolimerizarea fluorurii de viniliden şi perfluorpropilenă. Elasticitatea acestui polimer se datorează prezenţei grupei perfluormetilice în catenă, care micşorează simetria moleculară. Cu toate că acest polimer are un caracter saturat, poate fi vulcanizat cu ajutorul poliaminelor sau a radicalilor liberi.

Folosirea izocianaţilor în special pentru spume a fost extinsă. Preţul ridicat al acestor compuşi constituie un impediment serios.

Prin noua metodă de preparare a compuşilor epoxilici cu ajutorul acidului peracetic din compuşi nesaturaţi, se va putea micşora preţul de cost şi extinde concomitent baza de materii prime.

Cu ajutorul acidului peracetic au fost obţinute lactone cu randamente mari, din cetone ciclice, separate din uleiuri acide din gudroane de la hidrogenarea cărbunelui. Aceste lactone pot servi la prepararea compuşilor polimeri, pentru mase plastice, plastifianţi şi lubrifianţi. Aceşti compuşi pot fi combinaţi cu izocianaţi.

În domeniul siliconelor au fost obţinute progrese remarcabile. Silicone care conţin grupe aminice şi carbetoxilice, separate prin două sau mai multe grupe metilenice rezistă, spre deosebire de substituienţi în poziţie α, la hidroliză şi astfel rămîn neschimbate în silicone polimerizate. Ele sînt adecvate în special pentru tratarea fibrelor de sticlă, sau a umpluturilor, în răşini, din cauza adeziunii îmbunătăţite.

Un nou silicon fluorurat, foarte rezistent la temperaturi înalte şi la solvenţi, a fost de asemenea realizat.

Producţia compuşilor poliesterici a crescut din nou.

S-au executat cercetări vaste asupra îmbunătăţirii proprietăţilor polietilenei prin iradiere. S-au executat cercetări în vederea găsirii umpluturilor care activează polietilena, faţă de radiaţii. Obţinerea polimerilor grefaţi, cu ajutorul razelor a fost de asemenea cercetată.

Părerea generală este că polimerizarea prin radiaţii nu este altceva decît o reacţie cu radicali liberi. Polimeri înalţi obţinuţi prin iradiere au proprietăţi termice mai bune şi rezistă mai bine la solvenţi.

Multe probleme din acest domeniu sînt încă nelămurite şi trebuie să fie clarificate.

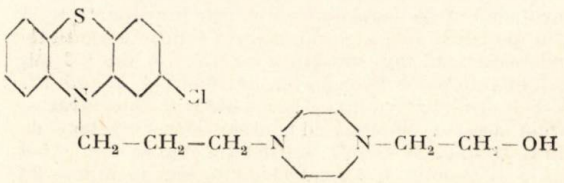
012—4—053

Biochimie şi medicamente

EFECTUL HIPOGLICEMIC AL ACIDULUI INDOLIL-ACETIC Acidul indolil-3-acetic, care este cunoscut ca fitohormon de crestere, arată la administrare orală un efect net hipoglicemic, fiind un antagonist al insulinazei. La om, o singură doză de 100 mg este eficace. Nu se ştie încă dacă acidul indolil-3-acetic va putea fi folosit ca medicament, pînă la terminarea încercărilor asupra toxicităţii.

012—5—049

UN NOU CALMANT A fost pus în circulaţie un nou calmant, sub denumirea de trilafon, care poate fi util în tratamentul bolilor nervoase şi mintale. Din punct de vedere chimic, trilafonul este înrudit cu cunoscutul preparat fenatiazinic clorpromazina şi are următoarea formulă structurală:



Se obţine prin condensarea 10-(3-clorpropil)-2-clor-fenatiazinei cu 1,2-hidroxietil-piperazină.

012—5—050

UN NOU FERMENT MITOTIC A fost izolat din drojdie de bere un nou ferment, sub forma unei fracţiuni macromoleculare uniforme, care este din punct de vedere chimic un complex manan-proteinic legat printr-o punte disulfurică. Acest nou ferment, care acţionează direct asupra mitozei celulare şi nu prin metabolismul celular sau energetic, este unicul ferment de acest fel.

012—5—051

ÎNTREBUINȚAREA MICROORGANISMELOR ÎN SINTEZA STEROIDELOR Întrebuințarea microorganismelor pentru procedeele de sinteză a steroidelor este importantă din cauză că acestea atacă foarte specific anumite poziții din moleculă. Dintre microorganismele în special active sînt bacteriile și drojdia. Bacteriile pot fi folosite pentru oxidarea alcoolilor secundari, pentru hidroxilări, pentru hidroliza eterilor, pentru degradarea catenelor laterale, pentru scindarea completă a structurii steroidale și pentru diverse hidrogenări. Compușii steroizi importanți, cum sînt prednisona și prednisolona au fost obținuți prin introducerea microbiologică a unei legături duble în nucleul A cu ajutorul lui Cornybacterium simplex și Bacillus sphericus. Drojdia se întrebuințează mai ales pentru reducerea grupelor cetonice.

Actinomicetele pot fi folosite la hidroxilări în anumite poziții, la reduceri de cetone și de legături duble, la dehidrogenări și la scindări de catene laterale. Este caractristică pentru aceste microorganisme hidroxilarea în poziția 16-α.

Se pare că sinteza industrială a oestronului din colesterină și progesterină, precum și a hidrocortizonei din compusul S, cu ajutorul actinomicetelor ar fi posibilă.

O nouă sinteză totală microbiologică a cortizonei pornește de la melasă, din care se obține cu ajutorul zaharomicetelor ergosterină. Ergosterina se transformă prin mijloace chimice în progesteronă, care apoi dă pe cale microbiologică cortizonă.

012—5—052

CERCETĂRI ASUPRA FORMĂRII CAUCIUCULUI NATURAL Au fost izolați din arborele de cauciuc enzime, care pot forma compuși izoprenici în prezența unor coenzime. La soluția de enzime s-a adăugat acid acetic,acid etilendiamin tetraacetic (drept agent de complexare), o soluție tampon de fosfat de potasiu și cele patru coenzime; coenzim A, difosfopiridin-nucleotidă, trifosfat de adenosină și fructozădifosfat de magneziu și s-a obținut cauciuc natural. Cînd s-a folosit acid acetic marcat în carbon radioactiv, atomii marcați au fost găsiți în cauciuc, ceea ce înseamnă că sinteza enzimatică a cauciucului are loc prin folosirea acidului acetic ca sursă de carbon.

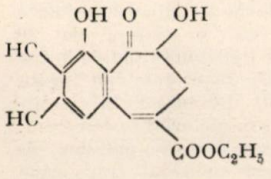
Desigur această sinteză enzimatică a cauciucului natural este prea scumpă și actualmente nu poate fi folosită pe scară industrială, însă are o importanță deosebită în vederea cercetării proceselor de sinteză care au loc în plante la formarea altor compuși, ca de exemplu vitamina A, terebentina, uleiuri eterice etc.

012—5—053

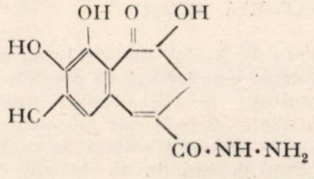
FOLOSIREA COMPLEXONULUI III IN MEDICINĂ Sarea de calciu disodică a acidului metilendiamin-tetraacetic, complexon III, care se folosește cu succes din cauza efectului de complexare contra intoxicațiilor de plumb, a fost încercată cu succes contra gangrenei. Complexonul blochează metalul care servește drept activator al enzimei lecitinază, eliberat de microorganisme nocive. Se crede că complexonul va putea fi util și la alte infecții unde ionii de metal au un rol la infecție.

012—5—054

NOI AGENȚI ANTITUBERCULOȘI Derivații acidului purpurogalin carboxilic și anume esterul etilic și hidrazida acestui acid au efect antituberculos, sînt însă ineficaci contra stafilococus aurens și escherichia coli. Acești compuși au următoarea structură chimică :



și



012—5—055

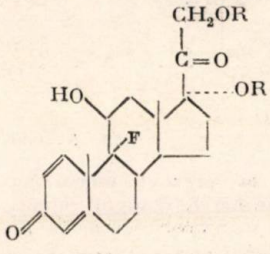
UN NOU STIMULANT S-a observat că 5-fenil-2-imino-4-oxo-oxazolidina este un stimulant puternic avînd o toxicitate redusă și fără efect asupra circulației sanguine. Acest compus este greu solubil în apă și în solvenți organici. 5-fenil-2-imino-4-oxo-oxazolidina are un efect stimulant de cinci ori mai mare decît cofeina și spre deosebire de alți stimulanți nu micșorează pofta de mîncare.

012—5—056

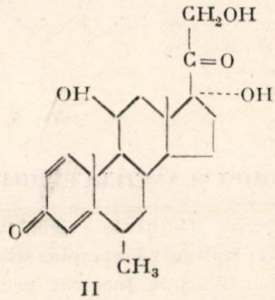
UN NOU INSECTICID SELECTIV Întîmplător a fost observat că medicamentul antireumatic bine cunoscut, butazolidina acționează selectiv contra păduchilor. Cantități de 0,02 — 0.04 γ butazolidină sînt mortale pentru o insectă. Contra altor insecte efectul butazolidinei este mai puțin pronunțat.

012—5—057

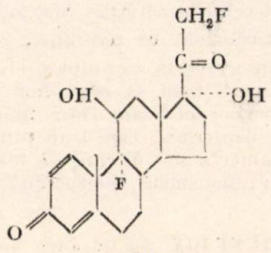
COMBATEREA ARTRITEI Au fost sintetizați noi compuși chimici din seria hormonilor steroizi, asemănători cortizonei, avînd însă mai puține efecte secundare. Compusul 9-α-fluorhidro-cortizonă (I), avînd denumirea comercială orion, este de 15 — 36 ori mai eficace decît hidrocortizona și de 4 — 9 ori mai activă decît prednisona sau prednisolona. Un alt compus 6-metil-Δ-1-hidrocortizona, (II) este aproximativ de 16 ori mai eficace decît hidrocortizona. Denumirea comercială este medrol. Compusul 21-fluor-9-α-fluoro-prednisolonă (III) este de 10—15 ori mai activ decît hidrocortizona. Acești trei compuși sînt actualmente în curs de încercare clinică. Nici unul dintre ei nu are efectul de reținere a sărurilor în organism.



I



II



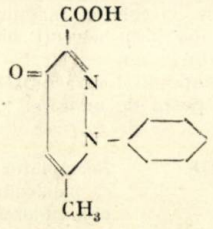
III

Compusul (I) a fost preparat printr-o sinteză combinată chimico-biologică din 21-acetoxi 4,9-(11),-16-pregnatrien-3, 20-dion, obținut de asemenea printr-o sinteză chimico-biologică, avînd mai mult de 10 faze. Materia primă este 11-α-acetoxi-progesteronă, iar grupa metilică se introduce în moleculă prin reacția Grignard. Partea biochimică a sintezei este realizată cu ajutorul microorganismului septomixa affinis. Pentru obținerea compusului (III), 9-α-fluor-prednisolona se esterifică întîi cu clorura de metansulfonil și apoi se tratează cu fluorură de potasiu într-un solvent, de exemplu dimetilformamidă.

012—5—058

O NOUĂ GRUPĂ DE COMPUȘI ANALEPTICI A fost sintetizat din lactona acidului triacetic și clorură de fenildiazonin, un nou compus : acidul 1,4-dihidro-2-fenil-

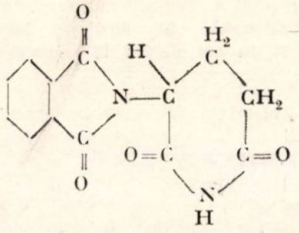
6-metil-4-oxo-piridazin-carbonic, avînd următoarea formulă structurală :



ai cărui esteri simpli au un efect analeptic foarte pronunţat. Constituţia chimică a acestor compuşi a fost dovedită prin analiza spectrului infraroşu şi prin reacţii chimice.

012—5—059

IMIDA ACIDULUI-*N*-FTALIL-GLUTAMINIC Imida acidului *N*-ftalil-glutaminic are un efect sedativ şi somnifer rapid şi durabil, fiind foarte puţin toxic. Spre deosebire de derivaţii barbiturici, acest compus nu are nici un efect anticonvulsiv, narcotic, sau analgetic asupra sistemului nervos central. Imida acidului *N*-ftalil-glutaminic are următoarea structură chimică :

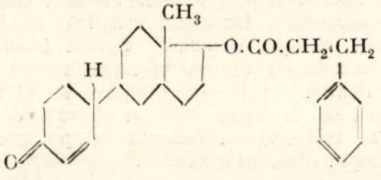


012—5—060

COMPUŞI ANTILEUCEMICI Pînă în prezent numai un număr mic de compuşi chimici au avut efectul de a prelungi viaţa şoarecilor leucemici. Pe baza faptului că rezerpina schimbă vizibil metabolismul, acest compus a fost încercat pentru a se vedea dacă celulele canceroase nu sînt mai mult afectate în ceea ce priveşte metabolismul, decît celulele normale. S-a putut constata c printr-un singur tratament cu rezerpină, viaţa şoarecilo suferind de leucemie avansată s-a putut prelungi de aproape trei ori. De asemenea se pare că rezerpina are un anumit efect şi asupra tumorilor localizate. Doze mari de rezerpină au cauzat stări de depresiune, care s-au putut combate cu amfetamină. Actualmente sînt în curs de încercare şi derivaţii rezerpinei, ca : rescinamină, deserpedină şi izo-rezerpină.

012—5—061

UN NOU MEDICAMENT DIN GRUPA STEROIDELOR S-a introdus în terapie un nou tip de medicament din grupa 19-nor-steroidelor. Acest compus reprezintă din punct de vedere chimic, fenil propionatul testosteronei demetilate la atomul C_{19}, avînd următoarea formulă :



Acest compus a fost denumit durabolin şi se foloseşte la regenerarea ţesuturilor după intervenţii chirurgicale grele, sau după boli. Ne avînd nici un efect de virilizare, poate fi administrat şi pentru femei şi copii.

012—5—062

Agrochimie

PREPARAREA MONOFLUORACETATULUI FENILMERCURIC Monofluoracetatul fenilmercuric este o masă cristalină albă, avînd proprietăţi insecticide şi fungicide. Se obţine prin fierberea sub reflux a hidroxidului fenilmercuric, într-o soluţie de alcool etilic sau izopropilic cu acid monofluor acetic şi are următoarea formulă : $C_6H_5Hg.O.CO.CH_2F$. Monofluoracetatul fenilmercuric este insolubil în eter etilic şi în benzen, solubil în alcool etilic şi în alcool izopropilic la rece şi puţin solubil în apă rece. Se dizolvă uşor într-o soluţie apoasă de carbonat de amoniu, probabil prin formarea unei amine. Acetatul fenilmercuric formează de asemenea compuşi similari cu soluţii de carbonat de amoniu, însă acestea se precipită cristalin, fiind insolubili. Prin această reacţie se poate diferenţia din punct de vedere analitic acetatul fenilmercuric de monofluoracetat fenilmercuric.

012—7—013

TRATAMENT AL SOLULUI Un lubrifiant naftenos a fost sulfonat, nămolul acid rezultat a fost neutralizat cu amoniac soluţie şi apoi eliberat de ulei prin extracţie cu izooctan. A rezultat o sare de amoniu sub formă de pulbere brună, cu un conţinut de 3,56% azot. Acest produs poate fi aplicat fie uscat, fie sub formă de soluţie. În prezenţa acestei sări de amoniu în sol, creşterea plantelor este îmbunătăţită, pe de o parte din cauza conţinutului în azot, pe de altă parte din cauza efectului de umectare, care face posibilă o trecere mai uşoară a apei şi a sărurilor nutritive din sol.

012—7—015

FOLOSIREA FOSFINEI DREPT ÎNGRĂŞĂMÎNT Avînd în vedere că amoniacul lichefiat se întrebuinţează cu succes ca îngrăşămînt azotos, s-a examinat posibilitatea de folosire a fosfinei ca sursă de fosfor pentru plante, cunoscînd că concentraţia fosforului în fosfină este de zece ori mai mare decît cea în superfosfat. S-au executat încercări în serie asupra grîului şi ridichilor. S-a constatat că PH_3 nu are niciun efect toxic asupra creşterii, la cantităţi normale. Numai la cantităţi de fosfină echivalente cu 138 kg superfosfat pe hectar, s-a observat decolorarea frunzelor. Retenţia fosfinei în sol nu este atît de bună ca în cazul amoniacului. La concentraţii mari de fosfină, fixarea fosforului a fost aproximativ de două ori mai bună decît la cantităţi echivalente de superfosfat. Se pare că fosfina este mai slab fixată în sol decît superfosfatul.

012—7—016

CONDIŢIONAREA SOLULUI Agenţi pentru condiţionarea solului pot fi obţinuţi în mod rentabil din coajă măcinată prin tratare cu formaldehidă în prezenţa acidului clorhidric sau sulfuric, la cald. Substanţele tanante prezente în coajă, formează produse de condensare cu formaldehida în aceste condiţii. După terminarea reacţiei, produsul de condensare se spală şi se usucă. Se afirmă pe baza încercărilor practice că noul produs este superior ca agent de condiţionare a solului, turbei sau altor produse similare.

012—7—016

Probleme diverse

BATERIA ATOMICĂ O baterie de dimensiuni foarte mici, cu o putere de 20 micro W a fost elaborată ; ea poate funcţiona timp de 5 ani. Energia este livrată de prometeu-147, care este un deşeu rezultat de la fisiunea nucleară. Prometeu 147 emite particule β care sînt absorbite de un material fosforescent, care constă din sulfură de cadmiu sau dintr-un amestec de sulfură de cadmiu şi de zinc. Acest material transformă energia absorbită în raze roşii şi infraroşii care prin capturare

de o fotocelulă de siliciu se transformă apoi în electricitate.

Bateria prototip conține circa 5 mg oxid de prometeu, Pm_2O_3, corespunzînd la 4,5 curieși 50 mg material fosforescent. Particulele de material fosforescent, avînd dimensiuni de 10 — 50 μ sînt acoperite cu Pm_2O_3 și apoi introduse într-un material plastic transparent. Această masă luminoasă este apoi acoperită cu fotocelule.

În momentul de față, prometeul 147 este încă foarte scump, se pare însă că încă în cursul acestui an, prețul său va scădea la a mia parte a prețului actual, prin valorificarea deșeurilor atomice.

012—6—016

O NOUĂ METODĂ DE EXAMINARE A STRUCTURII CRISTALELOR La examinarea structurii cristalelor cu ajutorul metodei de difracție cu neutroni, expunerea durează cîteva ore, în vederea obținerii unor fotografii clar vizibile. Pentru a putea reduce timpul de expunere a fost introdusă o nouă metodă, cu care neutronii refractați de cristale se lovesc de un ecran fluorescent așezat lîngă film. Ecranul constă dintr-o sticlă specială sau dintr-o masă plastică, care conține bor, cu un conținut de material fosforescent din sulfură de zinc activat cu argint. Neutronii care trec prin filmul fotografic ajung pe ecran și reacționează cu borul. Acesta emite raze α, care cauzează scintilarea sulfurii de zinc. Scintilațiile sînt înregistrate pe film.

012—6—017

AMBALAJE AEROSOL Ambalaje aerosol reprezintă o nouă dezvoltare a ambalării unei serii întregi de bunuri de larg consum, ca de exemplu insecticidele, dezodoranții, produsele spumante (crema de ras, extinctoare cu spumă, șampoane etc), preparate pentru îngrijirea părului, lacuri și vopsele, parfumuri, medicamente și multe altele. Toate aceste mărfuri sînt introduse în ambalaje standard de diverse mărimi, confecționate din tablă sau din aluminiu, prin sudare (și nu prin lipire) care trebuie să reziste la presiune de 2 —5at. Ambalajul conține pe lîngă preparatul respectiv un gaz lichefiat, în care este dizolvat sau emulsificat și care servește drept propelant. Ambalajul este prevăzut cu un ventil și cu o duză. La deschiderea ventilului, produsul este aruncat afară din ambalaj sub formă fin pulverizată împreună cu gazul lichefiat din cauza presiunii. Astfel de ambalaje sînt confecționate de la o capacitate de cîțiva cm^3 pînă la un conținut de 18 l. În afară de ambalaje metalice se fabrică pentru acest scop și ambalaje de sticlă care sînt preferate pentru anumite întrebuințări, din cauza rezistenței lor la coroziune și din cauză că conținutul poate fi observat în timpul aplicării. Aceste ambalaje care sînt și mai plăcute din punct de vedere estetic, rezistă la presiuni de 0,7 — 1,7 at și pot fi confecționate din sticlă incasabilă.

Umplerea ambalajelor are loc după două metode : fie prin aplicarea presiunii, fie prin umplerea amestecului răcit la temperatură joasă. Această din urmă metodă este mai economică și mai productivă, însă nu poate fi aplicată acolo, unde se ambalează preparate care conțin apă și necesită ambalaje metalice tratate în interior cu lacuri rezistente la temperaturi joase.

Gazele care servesc drept vehicul pentru preparate de pulverizat trebuie să fie netoxice, neinflamabile, inodore, inerte din punct de vedere chimic, adică necorosive și trebuie să fie buni solvenți pentru o gamă cît mai largă de produse. În acest scop se întrebuințează în majoritatea cazurilor, hidrocarburi parțial fluorurate cu un conținut de clor, care în mod practic îndeplinesc condițiile cerute. Pentru anumite scopuri pot fi utilizate amestecuri de propan-butan (eventual cu un adaos de hidrocarburi fluorurate pentru micșorarea inflamabilității) și clorură de vinil. Pentru scopuri alimentare (frișcă, glazură pentru torturi) nu sînt admise decît bioxid de carbon și protoxid de azot.

Hidrocarburile halogenate cel mai mult utilizate în acest scop sînt următoarele :

Produsul	Formula chimică	p.f. în °C la 760 Torr
Monofluor triclormetan	$CFCl_3$	+ 23,7
Difluor diclormetan . .	CF_2Cl_2	— 29,8
Trifluor monoclormetan	CF_3Cl	— 81.4
Monofluor diclormetan	$CHFCl_2$	+ 8,9
Difluor monoclormetan	CHF_2Cl	— 40,8
1,1-2,2 trifluor tricloretan	$CFCl_2—CF_2Cl$	+ 47,5
1,1-2,2-tetrafluor dicloretan	$CF_2Cl—CF_2Cl$	+ 3,5

În vederea ajustării presiunii și pentru îmbunătățirea puterii de dizolvare, hidrocarburile fluorurate se întrebuințează de multe ori în amestec. Pentru îmbunătățirea efectului de dizolvare se întrebuințează în caz de nevoie solvenți intermediari care ușurează formarea soluțiilor omogene, precum și diluanți.

Avantajele ambalajelor aerosol pentru o serie întreagă de bunuri de larg consum sînt evidente. Substanțele pot fi aplicate cu ajutorul acestor ambalaje în stare fin divizată în mod foarte economic și exact la locul indicat, fără folosirea uneltelor auxiliare (pulverizatoare, pensule, tampoane etc.). Este de așteptat că această metodă va găsi aplicare și mai largă în viitorul apropiat.

012—6—018

REGLAREA AUTOMATĂ ÎN TENOLOGIA CHIMICĂ Reglarea automată a proceselor chimice este privită adeseori ca un mijloc de reducere a manoperei. Totuși, avantajele principale ale automatizării sînt : îmbunătățirea calității producției și mărirea productivității utilajelor. În legătură cu aceasta este deosebit de important ca aparatura de bază a procesului să fie construită, ținîndu-se seamă de posibilitatea automatizării prin mijloacele cele mai simple.

În fața chimiștilor tehnologi se pun două probleme : 1) de a da proiectantului constructor de aparate de automatizare toate datele necesare pentru proiectarea sistemelor de reglare automate ; 2) de a lua toate măsurile pentru a mări gradul de „reglare" a procesului.

Pentru reducerea perturbării proceselor de reglare, se recomandă stabilizarea tuturor parametrilor de intrare a procesului. Trebuie ținută în seamă viteza perturbărilor posibile, deoarece în majoritatea cazurilor acest lucru poate avea o importanță hotărîtoare. Trebuie obținute asemenea caracteristici dinamice a obiectului, prentru ca să se poată utiliza dispozitive de reglare cu acțiunea cea mai rapidă, de exemplu, împărțind circuitul de reglare a procesului în mai multe circuite de reglare distincte, utilizînd reglarea în cascadă.

De mare importanță este și alegerea parametrului de reglare, pentru ca acest parametru să reflecte în mod just decurgerea procesului și să asigure o legătură cît mai mică între regulatorii individuali ai unui anumit obiect. Aceasta este deosebit de important în cazul reglării indirecte a calității produsului. Se recomandă ca procesul să fie continuu, deoarece procesele discontinue și semicontinue îngreunează realizarea automatizării. În anumite cazuri procesul decurge în așa fel, că se creează condiții nefavorabile pentru reglarea automată. De exemplu, în multe cazuri, reacțiile în fază vapori cu catalizatori imobili nu pot fi bine reglate, pe cînd aceleași reacții cu catalizator mobil se pot regla mult mai ușor. La utilizarea unor reacțanti solizi se recomandă de a-i utiliza sub formă de emulsii sau paste.

Este necesar de a ține seamă de așezarea în spațiu a aparatelor și a dispozitivelor de reglare pentru a micșora distanța dintre ele. Pentru reducerea fazei de punere în funcțiune, a proceselor de fabricare, este necesar de a prevedea aparatele respective cu dispozitive de măsură periodice (teci pentru termometre, ștuțuri pentru manomestre etc).

012—6—019

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Dezvoltarea industriei în ţările socialiste

Volumul producţiei industriale precum şi productivitatea muncii cresc într-un ritm mult mai accentuat în ţările lagărului socialist, decît în alte ţări. Astfel productivitatea muncii în perioada 1951—1955 a crescut în U.R.S.S. cu 44%, în timp ce în S.U.A., în aceeaşi perioadă, aceasta a marcat un indice de creştere de numai 16%, în Anglia de 14,6%, în Franţa de 23,4% iar în R.F. Germană de 27,7%.

În ceea ce priveşte indicele de creştere mediu anual al întregii producţii industriale raportate pe cap de locuitor, această a atins în perioada 1937—1955, 8% în U.R.S.S. cu toate distrugerile provocate de război, în timp ce în S.U.A. a fost de 3% în aceeaşi perioadă.

În ultmii 26 de ani producţia industrială a Uniunii Sovietice a crescut de 20 de ori, în timp ce cea a lumii capitaliste în ansamblu a crescut numai de două ori, iar cea a Statelor Unite de 2,9 ori în aceeaşi perioadă.

* * *

Ştiri din U. R. S. S.

În institutul de petrol al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. s-au efectuat cercetări în vederea obţinerii de hidrogen din metan cu ajutorul minereurilor de fier pulverizate, în pat fluidizat. Cu acest prilej s-a pus la punct un procedeu pentru reducerea oxizilor de fier cu ajutorul gazului metan, care după rezultatele obţinute se pare că va înlocui actualul procedeu de obţinere a fontei cu ajutorul furnalelor, economisind în acelaşi timp şi cocsul. O uzină pentru obţinerea fierului din minereruri cu ajutorul gazului metan costă de două ori mai puţin decît o instalaţie de furnale cu aceeaşi capacitate de producţie.

*

Primele sute de kilometri ale noii artere petrolifere Tuimaz-Irkutk, care va lega regiunea Volga de Siberia orientală, alimentînd industriile siberiene cu combustibil din Başchiria, au fost montate. Această conductă cu un diametru de 72 cm va avea în final o lungime de 3 700 km şi va traversa munţii Urali, cîteva mii de cursuri de apă, printre care fluviile Obi şi Ienisei, precum şi regiuni mlăştinoase şi alte terenuri accidentate. Utilajul mecanizat folosit la montarea acestui pipe-line, permite construirea lui într-un ritm de trei ori mai repede decît acela al conductei Tuimaz-Omsk care a fost pusă în funcţiune la începutul celui de al cincilea plan cincinal. Prin amploarea lucrărilor, construirea acestui pipe-line constituie una din principalele lucrări a celui de al şaselea plan cincinal.

*

Pentru creşterea continuă a producţiei de aluminiu în paralel cu reducerea preţului de cost, industria sovietică de aluminiu a luat o serie de măsuri care vor duce la importante economii. Astfel noile tipuri de electrolizoare folosesc curenţi de 125—130 kA şi au bolta izolată termic pentru reducerea pierderilor de căldură, iar prin creşterea diametrului anozilor de la 1,8 la 2,5 m şi prin micşorarea rezistenţei electrice a materialelor folosite în confecţionarea electrozilor, s-au putut obţine importante reduceri de consum de curent. În construcţia noilor electrolizoare pentru obţinerea aluminului se preconizează, de asemenea, modificări în racordul conductelor de evacuarea aluminiului topit de pe fundul celulei, iar distribuţia pastei de bauxită se va face prin mijloace pneumatice. Din gazele rezultate la electroliză se recuperează fluorul pentru regenerarea criolitei, precum şi căldură. În paralel cu mărirea productivităţii instalaţiilor de electroliză pentru obţinerea aluminiului, în cel de al şaselea plan cincinal, pentru mărirea rentabilităţii generale a producţiei de aluminiu în U.R.S.S., se vor extinde din ce în ce mai mult procedeele electrotermice în vederea obţinerii prin reducere directă cu carbon în cuptoare cu arc electric a unor aliaje primare de aluminiu-siliciu, din care se obţine apoi aluminiul şi diferite aliaje de aluminiu folosite în construcţii. Prin folosirea acestor procedee se lărgeşte baza de materii prime pentru industria aluminiului, utilizînd caolin şi alte materii prime în afara bauxitei, simplificînd în ansamblu tehnologia aluminiului şi a aliajelor sale.

*

Un nou material electroizolant pe bază de cauciuc sintetic a fost realizat recent în U.R.S.S., sub numele de Eskapon. Acesta are caracteristici electroizolante bune şi este rezistent la acţiunea apei. Din Eskapon s-a fabricat o bandă izolatoare cu ţesături de sticlă foarte elastică şi care are o rezistenţă la străpungere de 2—4 ori mai mare decît a celorlalte tipuri de bandă izolatoare, fabricate pînă acum. Fiind nehigroscopică, banda izolatoare de Eskapon poate fi folosită pentru echipamentul electric ce lucrează în mediu umed. Lacul de eskapon, obţinut din masa respectivă prin dizolvare în solvenţi organici cu adaos de plastifiant şi stabilizator, formează o peliculă densă şi elastică care aderă bine la ţesăturile din fire de sticlă.

*

Academia de Ştiinţe a Uniunii Sovietice în colaborare cu oamenii de ştiinţă din R. P. Chineză, au elaborat un vast plan pentru valorificarea unor ţinuturi în suprafaţă de multe milioane km², situate în Asia, în următorii 15—20 de ani. Este vorba de bazinul fluviului Amur, de Transbaikalia şi de regiunea Krasnoiansk, unde se vor crea importante centre industriale şi se va dezvolta agricultura, aceste regiuni urmînd a fi dotate cu un mare număr de reţele feroviare şi rutiere.

Prospecţiunile geologice efectuate în cursul anului trecut în aceste regiuni, au dus la descoperirea unor zăcăminte de miliarde de tone de cărbuni cocsificabili, de minereuri de fier, wolfram, molibden, plumb şi alte metale care vor crea baza de materii prime, necesară unei puternice industrializări.

Necesarul de energie electrică pentru dezvoltarea acestor vaste regiuni va fi asigurat prin construirea a cinci centrale hidroelectrice pe fluviul Amur, care îşi va schimba cursul spre marea Japoniei, trecînd prin lacul Hanka şi rîul Seifun.

*

Cercetătorii sovietici au constatat că hexaclorciclohexanul nu este numai un insecticid pentru agricultură, ci şi un stimulator de creştere. Experienţele făcute asupra culturilor de trifoi au dovedit simultan sporuri de recoltă atît în seminţe, cît şi în masă verde.

Prin introducerea în sol a 100 kg/ha sau prin prăfuire cu hexaclorciclohexan în cantităţi de 12 kg/ha, sau prin tratarea seminţelor înainte de semănat, s-au obţinut sporuri de 32 pînă la 45% faţă de martor. Rezultate asemănătoare s-au obţinut şi la fîn, consumurile minime de hexaclorciclohexan, respectiv condiţia cea mai economică de utilizare, fiind cea care constă din tratarea seminţelor cu hexaclorciclohexan înainte de întrebuinţare.

Prin adaosuri de săruri ce conţin microelemente, odată cu hexaclorciclohexanul, sporurile de recoltă ce s-au obţinut au fost aproape duble. Concentraţia optimă de săruri folosite sub formă de soluţii pentru tratarea seminţelor a fost stabilită după cum urmează: borax 0,2%, clorură de cobalt 0,04%, sulfat de mangan 0,4%, molibdat de amoniu 0,001%. După ce se menţin timp de 12 ore într-un amestec al acestor soluţii, seminţele se usucă şi se tratează cu hexaclorciclohexan, folosind 2 kg substanţă 12% la 100 kg de seminţe.

* * *

Ştiri din R. P. Chineză

În raport cu anul 1955, în anul 1956 volumul producţiei industriale a crescut cu 41,7%, planul de producţie pe anul 1956 îndeplinindu-se în proporţie de 109%.

În anul 1956 în R.P. Chineză s-au produs 16,5 miliarde kWh, 106 milioane tone cărbuni, 4 777 000 tone fontă şi 4 460 000 tone oţel. Au fost puse în funcţiune 89 de fabrici şi uzine noi şi s-au construit peste 1 747 km căi ferate.

Pentru anul 1957 sarcinile de plan prevăd următoarele:

— creșterea producției de petrol pînă la 1 500 00 t, ceea ce reprezintă cu 29% mai mult decît în anul 1956;

— creșterea producției de oțel la 5 554 000 t, ceea ce reprezintă cu 11,7% mai mult decît în anul 1956.

Pentru cercetări în domeniul fizicii nucleare se construiește în prezent un reactor atomic de 7 000 kW care va lucra cu apă grea și un ciclotron pentru obținerea de particule alfa cu o energie de 22 milioane electroni-volți.

*

Republica Populară Chineză pare a fi una din cele mai bogate țări din lume în uraniu, prin zăcămintele din regiunea Sin Kiang și în toriu prin zăcămintele din regiunea Se Ciuen. În afară de acestea, gazele naturale din regiunea Taidam sînt foarte bogate în heliu, care va fi folosit în curînd ca agent de răcire în reactorii nucleari care funcționează la temperaturi înalte.

* * *

Știri din R. P. Bulgaria

Producția de minereuri de mangan a atins în anul 1956 76 800 t, cea de minereuri de cupru 470 300 t, iar cea de minereuri de plumb și zinc 1 670 000 t. Producția de îngrășăminte azotoase a depășit în același an 105 000 t și cea de ciment 858 000 t.

*

Printre măsurile ce urmează a fi luate în vederea dezvoltării agriculturii, se înscrie și extinderea folosirii îngrășămintelor chimice. Cu ajutorul Uniunii Sovietice anul acesta a început construirea celei mai mari uzine chimice din țară, care va produce în final 440 000 t îngrășăminte azotoase pe an. În afară de această uzină se mărește capacitatea de producție a îngrășămintelor la uzinele existente, astfel încît în anul 1961—1962, producția de îngrășăminte a R. P. Bulgaria va atinge 850 000 t/an, cantitate ce va acoperi complet necesarul țării în aceste produse.

*

Producția de țiței se află în continuă creștere. Anul acesta se contează că se vor extrage prin sondele existente peste 280 000 t țiței din bazinul dobrogean. În paralel cercetările geologice se extind și în alte regiuni ale țării unde sînt indicații privind existența petrolului; astfel s-au instalat sonde la Trevnia și în valea Camciei lîngă Varna, unde s-a descoperit un important zăcămînt de gaz metan, care va fi folosit drept combustibil în regiune.

*

În cursul trimestrului II al acestui an a fost pus în funcțiune complexul hidroelectric de la Petrokhan, care cuprinde trei centrale hidroelectrice, 70 km de canale precum și tunele cu o lungime totală de 5 km. Acest complex este alimentat de zeci de rîulețe de munte și de torente de pe versanții meridionali și septentrionali ai Balcanilor a căror ape sînt cumulate în trei lacuri artificiale. Întregul complex furnizează anual 80 milioane kWh, care vor fi utilizați pentru orașele, satele și uzinele din nord- vestul Bulgariei.

* * *

Perspectivele industriei de medicamente în India

În planul cincinal de dezvoltare a industriei indiene, industria de medicamente ocupă un loc de frunte. Pe sortimente, producția planificată pentru anul 1961 este următoarea:

	Unitatea de măsură	*Producția planificată*
Penicilină	milioane mega unități	40
Streptomicină	t	45
Tetraciclină	t	20
Cloramfenicol	t	10
Sulfamide	t	750
P A S	t	300
Dexran	milioane litri	0,5
Vitamina P.P.	t	15
N-N-dietilnicotinamidă	t	10
Clorochină și alte medicamente antimalarice	t	20
Diiodoxichinolin	t	50
Procainclorhidrat	t	50
Preparate barbiturice	t	10
Aspirină	t	400
Salicilat de sodiu	t	200
Fenacetină	t	200
Vermifuge	t	10
Vitamina B_1	t	15
Vitamina B_2	t	2
Vitamina B_6	t	0,5
Vitamina A	t	10
Vitamina C	t	50
Vitamina B_{12}	kg	3

De asemenea, fără ca să se fi stabilit încă capacitatea de producție, se intenționează să se fabrice preparate pe bază de arsen, hormoni de sinteză, acid folic, acid pantotenic, vitamina D_2, E și K.

* * *

Știri din Austria

Producția de îngrășăminte azotoase a crescut de la 570 000 t în anul 1955, la 606 000 t în anul 1956, iar cea de acid sulfuric de la 37 500 la 43 900 t în aceeași perioadă. În paralel a crescut și exportul de îngrășăminte azotoase de la 344 000 t în 1955, la 429 000 t în anul 1956.

* * *

Știri din R. P. F. Jugoslavia

Producția de acid sulfuric a crescut de la 73 008 t în anul 1955 la 106 662 în anul 1956, iar cea de acid azotic, de la 8 207 t la 9 385 t. În aceeași perioadă producția de carbonat de sodiu a crescut de la 39 231 t la 68 463 t, iar cea de hidroxid de sodiu de la 30 675 t la 41 962 t. Producția de îngrășăminte chimice a crescut de la 203 538 t în 1955, la 267 782 t în anul 1956.

În ceea ce privește dezvoltarea celorlalte ramuri ale industriei grele, în tabela de mai jos se indică în tone, producția principalelor produse pentru anul 1955 și 1956:

	1955	1956
Cărbuni	15 207 000	17100 000
Cocs	731 000	923 000
Țiței	257 000	294 999
Produse de distilare a țițeiului	772 000	890 000
Minereuri de fier	1 398 000	1 725 000
Minereuri de curpru	1 477 000	1 741 000
Minereuri de plumb și zinc	1 650 000	1 726 000
Bauxită	791 000	861 000
Fontă	511 000	631 000
Oțel	805 000	887 000
Aluminiu	11 500	14 700
Cupru	25 000	25 000
Plumb	76 000	76 000
Ciment	1 563 000	1 555 000
Energie electrică în milioane kWh	4 340	5 047

*

În primele șase luni ale anului 1957, producția industrială a R. P. F. Jugoslavia a crescut cu 19 % față de aceeași perioadă a anului trecut. Repartizat pe sectoare de producție, indicele de creștere în primul semestru al acestui an, în comparație cu cel similar din 1956, este următorul:

industria petroliferă	38 %
industria chimică	26 %
industria alimentară	23 %
industria metalurgică	19 %.

*

În perioada 1958—1960, Uniunea Sovietică va livra Jugoslaviei materiale și utilaj pentru construirea unei uzini de îngrășăminte azotoase, iar în perioada 1961—1963 utilajele și materialul necesar construirii unei uzini de superfosfat.

*

În Jugoslavia se va construi cu ajutorul Uniunii Sovietice și a R. D. Germane o uzină de aluminiu care va fi pusă în funcțiune în anul 1964, cu o capacitate de producție de 50 000 t/an aluminiu.

* * *

Știri din Turcia

Cu ajutorul U.R.S.S. în Turcia se va construi o mare fabrică de sticlă a cărei capacitate de producție va putea satisface necesarul întregii țări. De asemenea, s-a ajuns în principiu la un acord pentru construirea unei fabrici de sodă, tot cu ajutorul Uniunii Sovietice.

* * *

Ştiri din R. P. Polonă

Descoperirea făcută acum cîţiva ani a unor importante zăcăminte de sulf de formaţie hidrogeologică, în regiunile Tarnobrzeg şi Sandomiert va duce în curînd la situaţia ca Polonia să devină cea mai mare producătoare de sulf elementar din Europa. Resursele de sulf stabilite pînă acum, ating 110 milioane tone şi pentru valorificarea lor s-a proiectat un mare combinat ce va fi amplasat lîngă Machow şi care va cuprinde în afara instalaţiilor de extracţie, o instalaţie de flotaţie şi o rafinărie de sulf; o a doua instalaţie de flotaţie şi rafinare a sulfului precum şi o mare uzină de acid sulfuric bazată pe sulf elementar se va construi la Piaseszno. În anul 1958 se vor extrage 58 000 t minerale şi se vor obţine peste 10 000 t sulf elementar, iar pînă în anul 1960 producţia de sulf elementar va creşte la 30 000 t/an. În anii următori se prevede o creştere continuă a producţiei de sulf elementar, astfel că în anul 1970 aceasta să atingă 1 milion t/an. O mare parte din această producţie va fi utilizată ca materie primă în industria acidului sulfuric, datorită preţului de revenire coborît al acestuia dacă se pleacă de la sulf. În R. P. Polonă tona de acid sulfuric revine la 1 000 zloţi, dacă se foloseşte ca materie primă anhidritul, 760 zloţi dacă se pleacă de la pirită şi numai 440 zloţi dacă se foloseşte ca materie primă sulful elementar. Prin punerea în exploatare a zăcămintelor descoperite, R. P. Polonă va deveni şi o mare exportatoare de sulf care va satisface necesităţile mereu crescînde de acest element, pentru care în ultimii ani se simţea o lipsă pe plan mondial.

* * *

Ştiri din R.D. Germană

În anul 1956 a început, cu ajutorul Uniunii Sovietice construirea unei centrale nucleare de 100 000 kW.

În domeniul folosirii energiei nucleare, pe baza cercetărilor efectuate în ultimul timp, în R.D.G. s-au mai realizat următoarele dispozitive:

— un duoplasmatron care dă un curent protonic de 100 miliamperi printr-un orificiu cu un diametru de 1,2 mm;

— un separator magnetic de izotopi echipat cu un magnet de 19 tone, faţă de 200 t cît au separatorii americani de aceeaşi putere.

* * *

Noi progrese în domeniul energiei nucleare în U. R. S. S.

Cu ajutorul izotopului Ag 110 savanţii sovietici au reuşit să determine tensiunea de vapori a argintului pur, caracteristică deosebit de importantă pentru rafinarea acestui metal prin distilare.

*

Savanţii sovietici au constatat prin bombardarea unei plăci de cupru cu protoni de energie mai mare de 10 BeV izolaţi din razele cosmice secundare, că secţiunea eficace a cuprului pentru protoni de această energie este egală cu secţiunea geometrică.

*

Chirnov, Abrosimov şi Trubin au studiat comportarea sulfului în tratarea oţelurilor cu oxigen prin folosirea izotopului S-35 şi au constatat că sulful din sulfurile de fier şi de mangan trece în fază gazoasă sub formă de anhidridă sulfuroasă, care la rîndul ei este redusă de către oxidul de carbon, sulful revenind în metal.

*

Eliutin, Pavloff şi Makulva, folosind izotopul C 14 au dovedit că anhidrida carbonică intră în reacţie cu oxidul de molibden la 475°C şi cu oxidul de cupru la 460°C. De asemenea, folosind un izotop radioactiv al titanului, acelaşi colectiv a studiat penetraţia acestui metal în creuzetele de grafit.

*

Viteza energiei gazelor se măsoară de către institutul de automatizare şi telemecanică de pe lîngă Academia de Ştiinţe U.R.S.S., prin absorbţia de particule α sau β.

*

Institutul de cercetări de mase plastice a obţinut, bombardînd metacrilatul de metil cu neutroni, polimerizări cu formare de gaze şi după o încălzire ulterioară la 50°C, o masă spumoasă susceptibilă pentru numeroase întrebuinţări. De asemenea, prin folosirea razelor gama, s-au accelerat polimerizările în emulsie a derivaţilor organici fluoruraţi.

*

Un nou mineral de beriliu a fost recent descoperit în U.R.S.S.; este vorba de un silicoaluminat hidratat de sodiu, beriliu, zinc şi magneziu cu densitate 2,545 şi care a căpătat numele de Karpinskită în onoarea lui A. P. Karpinski, fost preşedinte al Academiei de Ştiinţe din Moscova.

*

Pentru măsurarea continuă a grosimii tablelor de oţel, M. Bogaciev, Vernovsky şi Makareff au pus la punct o metodă care se bazează pe utilizarea razelor beta sau gama. Această metodă permite măsurarea grosimii tablelor la o viteză de trecere a acestora pînă a 15 m/s.

*

Institutul de fizică din Urali a reuşit să construiască un convertizor cu ajutorul semiconductorilor, care transformă cu un randament foarte bun, energia razelor gama în curent electric.

Recent a fost pus la punct un nou procedeu de vulcanizare a cauciucului folosind razele gama obţinute din cobalt 60 şi cesium 137; cauciucurile astfel vulcanizate prezintă o mare rezistenţă la uleiuri şi la hidrocarburi.

*

G. I. Budker, preconizînd extinderea cercetărilor privind acceleratorii de particule confecţionaţi din materiale nemetalice, a construit un asemenea aparat cu un diametru de 34 cm, care dă 200.10^6 electroni-Volţi şi un altul de 60 cm diametru, care va da 10^9 electroni-Volţi se află în curs de construcţie. Aceste noi tipuri de acceleratori de particule se bazează pe contracţia ce se observă într-un fascicol de electroni care se deplasează cu mare viteză, dacă se injectează în acest fascicol un număr mic de ioni pozitivi; în acest mod se formează inele electronice de foarte mare intensitate, care permit să se obţină cîmpuri magnetice extrem de puternice, suprimînd astfel cuprul şi fierul din acceleratori. Un nou model de accelerator de particule fără fier şi care nu conţine decît o spiră care primeşte descărcările unui condensator a fost pus la punct de către Budker şi Naumov. Un model al acestui tip de aparat, avînd un diametru de 2 m, dă 3 Be V cu un cîmp de 100 000 oersteds.

* * *

Ştiri din India

Cu sprijin tehnic şi financiar sovietic, în India va fi construită o mare uzină constructoare de maşini pentru industria carboniferă. Fondurile necesare investiţiilor fac parte din împrumutul pe termen lung, în valoare de 600 milioane rupii acordat Indiei de către U.R.S.S.. Din acelaşi credit va fi construită în India şi o uzină pentru maşini grele.

*

La Naugal se construieşte o uzină pentru apă grea a cărui cost este evaluat la 44 milioane dolari: această uzină va produce începînd din anul 1960, 7,5 t/an apă grea.

*

Lîngă Bombay a intrat recent în funcţiune o instalaţie pentru rafinarea toriului de puritate nucleară.

*

În anul 1960 va intra în funcţiune o mare uzină de uree a cărei capacitate de producţie, exprimată în azot, va atinge 70 000 t. Această uzină va folosi ca materie primă lignitul din zăcămintele din regiunea Neyveli.

*

Industria indiană de aluminiu se află în plină dezvoltare în cursul acestui plan cincinal. De la 5 000 t aluminiu cît s-a produs în anul 1954, această producţie a crescut la 7 300 t în anul 1955, urmînd ca în anul 1961 să atingă 30 000 t/an. În acest scop, în afara măririi capacităţii de producţie a instalaţiilor existente, se prevede construirea în cursul acestui cincinal a unei uzini cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an lîngă Mettur, în districtul Salem (Madras) precum şi a unei a doua uzine cu o capacitate iniţială de 10 000 t/an în districtul Mirzapur, care va folosi ca materii prime zăcămintele de bauxită din regiune.

LITERATURA NOASTRĂ PENTRU COMERȚUL DE PRODUSE CHIMICE

A apărut în noiembrie 1956, volumul I al lucrării *„Elemente de Merceologie"* în 750 de pagini, de prof. Iosif Ionescu-Muscel și ing. Buium Cotigaru. Această carte face parte din puținele publicații de orientare specifică a chimiștilor, planificatorilor, merceologilor și tehnicienilor din sectorul aprovizionării cu produse chimice. Ea are particularitatea de a interesa în același timp atît producția, cît mai ales desfacerea produselor chimice, aducînd elemente de concepție și de îndrumare într-o prezentare neîntîlnită în literatura noastră de specialitate.

Dat fiind ritmul dezvoltării industriei chimice în țara noastră, necesitatea ridicării cadrelor de concepție la nivelul corespunzător a crescut și astfel, lucrarea apărută aduce la timp un material documentar care completează pe acela care se poate găsi în instrucțiuni, norme interne, standarde de stat, cataloage nomenclatoare etc.

Lucrarea cuprinde cinci părți, și anume :

Introducere în merceologie.
Produse chimice.
Substanțe peliculogene.
Combustibili și derivați.
Produse cosmetice.

In prima parte, autorii au dat cititorilor unele noțiuni teoretice și practice menite să ușureze însușirea materialului despre mărfuri :

— clasificarea produselor, calitatea produselor și metodele de apreciere a calității produselor, standardizarea, păstrarea produselor, ambalajul și transportul produselor ;

— măsurarea : măsuri, aparate de măsurat, unități de măsură și erori de măsurare ;

— proprietăți generale ale mărfurilor și măsurarea lor : culoarea, luciul, mirosul, gustul, higroscopicitatea etc. ;

— elemente de chimie pentru studiul mărfurilor.

Autorii au avut în vedere că merceologul este un tehnician de înaltă calificare și că pentru îndeplinirea sarcinilor sale are la dispoziție mijloacele tehnice necesare.

Partea II-a a lucrării cuprinde principalele produse chimice anorganice : clorura de sodiu, derivații săi și alte săruri de sodiu ; acidul fluorhidric și derivații săi ; săruri de potasiu ; compușii oxigenați ai potasiului cu clorul ; sulful și derivații săi ; compușii arsenului ; azotul și derivații săi ; fosforul și derivații săi ; îngrășămintele minerale și organice : acizi organici și derivați ; alcooli ; eteri și esteri ; derivați halogenați ; aldehide și cetone.

În această parte mai sînt prezentate, pe scurt, o serie de produse chimice de mai mică importanță și reactivii analitici speciali.

Partea III-a a lucrării are ca obiect produsele peliculogene de protecție și decorative cele mai importante și materiile prime de bază pentru fabricarea lor.

Materiile prime pentru lacuri și vopsele cuprind :

— lianți : uleiuri, rășini, înlocuitori ai rășinilor ;

— ceruri, sicativi, dizolvanți, diluanți, plastifianți ;

— pigmenți : pigmenți anorganici naturali, pigmenți anorganici artificiali, pigmenți metalici ;

Lacurile tratate sînt : lacuri de spirt, lacuri pe bază de ulei, lacuri pe bază de rășini, lacuri pe bază de derivați celulozici, lacuri de bitum.

În aceeași parte a lucrării se tratează despre : emailuri, vopsele, grunduri, chituri, zugrăveli, cerneluri.

Partea IV-a cuprinde combustibili și produsele derivate din lemn, cărbune, țiței și gazele combustibile.

După ce au prezentat principalele caracteristici tehnice ale combustibililor, procesul arderii și clasificarea combustibililor, autorii tratează : combustibilul lemnos și derivații săi, cărbunii, petrolul și derivații săi, combustibili gazoși.

In partea V-a sînt prezentate produsele numite comerciale, „produsele cosmetice și de igienă" și anume :

— parfumuri : substanțe odorante simple, materii odorante sub formă de complexe naturale, complexe odorante artificiale ;

— produsul de igienă : săpunul, crema de ras, produse de igienă pentru gură și dinți ;

— produse cosmtice : creme, produse pentru machiaj, pudre, roșu de buze, produse cosmtice pentru baie, produse pentru tratarea părului etc.

În general, produsele au fost tratate după o sistematizare originală, în limita posibilităților, adaptată profilului industriilor care le produc, sub următoarele aspecte :

1. *Origine.* *a*) Categoria : produs natural, materie primă, semifabricat, fabricat : *b*) sursa : regnul mineral, vegetal, animal ; *c*) sectorul economic : produs petrolifer, chimic, cosmetic, farmaceutic ; etc.
2. *Starea de agregare* : solidă, lichidă sau gazoasă ;
3. *Compoziție* : natura chimică, natura amestecului ;
4. *Mod de obținere* : tehnologia extracției, fabricației, indicii tehnico-economici etc.
5. *Istoric* : descriere, etape și tendințe în dezvoltarea tehnico-economică etc.
6. *Proprietăți* : forma, senzația la pipăit, greutatea, luciul, culoarea, gustul, porozitatea, capacitatea, permeabilitatea, opacitatea, sonoritatea, conductibilitatea termică, acustică și electrică, stabilitatea față de agenții atmosferici și fizico-chimici, fluorescența, însușirile chimice, însușirile mecanice ca rezistență la tracțiune, la încovoiere, la îndoire la uzură, la șoc etc.
7. *Intrebări* : domenii de folosire și formele sub care se consumă.
8. *Sortimente* : calități, tipuri, varietăți pentru consumul intern și pentru export.
9. *Condiții de contractare* : unitatea de măsură în tranzacții, condițiile de plată, modul de livrare : franco magazie, franco gara de expediție, franco gara de destinație, f.o.b. etc ; asigurarea pe durata transportului, condiții calitative etc.
10. *Calități standardizate* : standardul în vigoare.
11. *Analize și determinări de calitate* : conform condițiilor de contractare, condițiilor din standarde etc.
12. *Modul de păstrare și ambalare.*
13. *Transportul* : mijloace de transport, mod de transport (vrac sau ambalat), condiții de protecție, de ermetizare etc.
14. *Poziția față de comerțul exterior.*

La elaborarea lucrării, autorii au folosit o serie de lucrări de specialitate, standardele de stat și publicațiile Comisiei de Standardizare, documentația de producție a departamentelor, experiența întreprinderilor producătoare, experiența catedrei de merceologie a Institutului de Științe Economice, și Planificare „V. I. Lenin" din București, experiența lucrătorilor din întreprinderile comerciale etc.

Produsele de larg consum au fost tratate mai larg. Treptele de prezentarea lor sînt de o remarcabilă proporționalitate, iar stilul folosit este tehnic și plăcut.

La partea II-a, care cuprinde produsele chimice, aspectul tehnologic al mărfurilor descrise ar fi putut să fie mai dezvoltat. Nu odată ni s-a întîmplat să observăm merceologi și planificatori stînjeniți în munca lor din cauza necunoașterii suficiente a modului de obținere a mărfurilor care cad în domeniul lor de preocupare.

În partea III-a, schemele de fabricație a pigmenților, lacurilor și vopselelor sînt cît se poate de grăitoare, bine alese și conforme cu cele mai noi metode.

În partea IV-a, cu o rară claritate, întreaga gamă a produselor petrolifere este redată în numai circa 90 de pagini. Se presupune că dacă numărul de coli nu le-ar fi fost riguros limitat, autorii ar fi dat o extindere mai mare acestei părți, iar nomenclatorul articolelor petrolifere de export ar fi fost mai complet.

În partea V-a, rezervată produselor cosmetice, autorii au pășit la desțelenire cu un adevărat curaj și au reușit să cuprindă, în numai circa 50 de pagini, principalele produse de parfumerie și de igienă, într-o grupare logică și într-o prezentare consecventă.

Autorii s-au transpus în situația lectorului interesat a găsi în care tot ce este esențial despre o marfă. Tratarea s-a făcut la un nivel înalt, luminat de o claritate care face lectura plăcută.

Lucrarea „Elemente de merceologie" ascunde sub un titlul puțin obișnuit chimistului, cunoștințe deosebit de valoroase referitoare la modul de obținere, structura, proprietățile, condițiile de transport, depozitare și ambalare a mărfurilor produse de industria chimică și a altor mărfuri strîns legate de sectorul chimic.

Considerăm că această lucrare constituie un început sănătos de închegare a literaturii noastre referitoare la comerțul de produse chimice.

Așteptăm cu interes să apară și alte cărți similare, care să ne înfățișeze, din punctul de vedere merceologic, produsele de celuloză, hîrtie, mase plastice, cauciuc sintetic și coloranți, produse auxiliare pentru industria textilă, industria pielăriei etc.

Conf. I. D.

ASPECTE ALE DEZVOLTĂRII CAPITALISMULUI MONOPOLIST ÎN ROMÎNIA

Sub redacția conf. *I. Munteanu* și *Gh. Matei*

Lucrarea apărută recent în Editura de Stat pentru Literatură Politică și elaborată sub îngrijirea Institutului de Cercetări Economice al Academiei R. P. R., cuprinde sistematizat un vast material documentar, din care se desprind particularitățile procesului de dezvoltare al capitalismului monopolist în Romînia, de la începutul secolului al XX-lea și pînă la cel de al doilea război mondial.

La începutul secolului, gradul scăzut de dezvoltare capitalist al industriei noastre este ilustrat prin faptul că circa trei sferturi din întreprinderile industriale foloseau sub 50 de lucrători, iar a cincea parte din întreprinderi utilizau în medie doar cîte cinci lucrători. Numai șapte întreprinderi aveau între 500—1000 lucrători, iar una singură peste 1 000.

În primele decenii ale secolului al XX-lea, concentrarea producției și a capitalului merge într-un ritm crescînd, astfel că în ajunul primului război mondial două treimi din capitalul total al celor 168 de societăți industriale era deținut de numai 18 societăți mari, dintre care cele mai importante erau marile societăți petrolifere cu capital străin : „Steaua Română", „Astra Română" și „Romîno-Americana" și care dețineau 31 % din întregul capital al societăților industriale.

După primul război mondial are loc o intensificare a activității economice și a ritmului de dezvoltare al industriei ; dată fiind rentabilitatea investițiilor de capital în industrie, se lărgesc întreprinderile existente și se construiesc altele noi.

Criza economică din 1929 — 1933 duce la o concentrare și centralizare a capitalului, mai ales în urma prăbușirii multor întreprinderi mai slabe. Este interesant de menționat că în perioada 1932 — 1938, anii premergători celui de al doilea război mondial, majoritatea investițiilor s-au îndreptat spre industria metalurgică, chimică și textilă, industrii care produceau în special pentru armată.

Concentrarea producției, pătrunderea în țară a capitalului străin care aducea cu sine formele de organizare ale industriei din țările capitaliste avansate și prezenta deja caracteristicile monopolismului, au dus ca și capitalul din Romînia să înceapă să capete caracter imperialist ; este perioada de apariție și apoi de dezvoltare a organizațiilor monopoliste, de tipul carteluri și a sindicatelor. În 1937, din 94 de carteluri, oficial înregistrate în Romînia, 36 erau în industria metalurgică, iar 25 în industria chimică. În 1939, organizațiile monopoliste care dominau piața internă controlau și principalele ramuri din industria chimică, și anume : produsele petrolifere, acidul sulfuric, soda caustică, acidul clorhidric, carbidul, îngrășămintele, oxidul de zinc etc.

În epoca de după primul război mondial, în țara noastră, alături de carteluri și sindicate, apar și formele superioare ale monopolurilor : trusturile și concernele. Un astfel de mare trust în industria metalelor neferoase și industria chimică era „Phönix" — Baia Mare ; concernul „Societății aurifere Mica" controla peste 60 % din producția auriferă a țării și avea participații în industria chimică la societățile „Nitrogen" și „Unio-Chimica".

Se ilustrează prin exemple felul în care formarea monopolurilor era însoțită de urcarea prețurilor mărfurilor, deși bogatele resurse naturale ale țării erau exploatate în mod prădalnic, în vederea obținerii unor profituri maxime cu investiții minime.

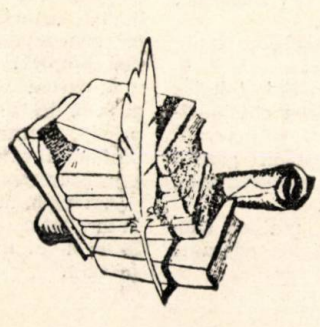
Într-un capitol special se analizează rolul băncilor și controlul exercitat de acestea asupra industriei. Băncile au constituit una din căile prin care capitalul financiar străin pătrundea în țara noastră și punea stăpînire pe economia noastră națională. În industria chimică, prin trusturile belgiene și prin „Imperial Chemical Industries Ltd." din Londra, capitalul belgian și cel englez controla cele mai importante întreprinderi chimice din țară („Solvay", „Nitramonia", „Phönix", fabrica „Stella") ; în același timp, în industria chimică a mai pătruns și capitalul cehoslovac, german și american.

Pătrunderea capitalului străin în economia țării a dus la situația de aservire economică și politică a Romîniei burghezo-moșierești de către capitalul monopolist străin, aservire întărită prin împrumuturi contractate în condiții înrobitoare.

Dominația, timp de decenii, a capitalului străin în Romînia a avut ca urmare menținerea țării noastre într-o stare de înapoiere și dependență economică și politică față de țările capitaliste dezvoltate. În țara noastră s-au dezvoltat foarte puțin acele ramuri ale producției care constituie baza dezvoltării industriale, cum sînt industria construcțiilor de mașini, industria energetică, industria chimică etc.

Lucrarea în ansamblu prezintă o sinteză clară și bogat documentată asupra situației economice a țării noastre în perioada 1900 — 1940. Dat fiind specificul revistei noastre am spicuit în recenzia sumară de mai sus, în primul rînd cîteva aspecte referitoare la situația industriei ; lucrarea fiind ilustrată cu numeroase date din industria metalurgică, petroliferă, chimică etc. din țara noastră, prezintă un deosebit interes pentru cei care doresc să cunoască aspectele economice ale dezvoltării noastre industriale în perioada studiată ; pe lîngă aspectul acesta particular, lucrarea în ansamblul ei permite cititorului să-și facă o imagine documentată asupra situației economice a țării noastre pînă în ajunul celui de al doilea război mondial.

Ing. Galia Gruder



INDEX ALFABETIC

Ababi V. : Pregătirea chimiştilor în facultăţile de chimie a universităţilor şi rolul lor în producţie, nr. 6, pag. 416.
Adlef W. : Prepararea ortoformiatului de etil, nr. 9, pag. 605.
Aisman R. : Detergenţi de tip alchilarilsulfonici în amestec cu alcoolii secundari sulfonaţi, pornind de la benzine-motorine de cracare termică, nr. 8, pag. 509.
Aldescu St. : Catalizatori de dehidrogenare a butanului la butadienă, nr. 10, pag. 657.
Alexa Gh. : Căile de legătură între facultate şi inginerii chimişti, nr. 6, pag. 425.
Alexandrescu M. : Probleme în legătură cu brevetarea invenţiilor, nr. 7, pag. 490.
Altenliu T. : Instalaţia experimentală pentru prepararea butadienei din butan, nr. 10, pag. 661.
Anastasiu St. : O nouă metodă pentru neutralizarea sulfonatelor acide puţin rezistente la hidroliză, nr. 4, pag. 305.
Anastasiu St. : Detergenţi de tip alchilarilsulfonici în amestec cu alcoolii secundari sulfonaţi, pornind de la benzine-motorine de cracare termică, nr. 8, pag. 509.
Anastasiu St. : Detergenţi şi alţi agenţi activi de suprafaţă din petrol, nr. 10, pag. 650.
Andronic I. : Comprimate de dicilină, nr. 5, pag. 340.
Andronic I. : Dicilina, forma injectabilă, nr. 5, pag. 341.
Andronic I. : O nouă formă de procainpenicilină injectabilă, nr. 5, pag. 343.
Anghelescu N. : Un nou procedeu de fabricaţie al tetraclorurii de carbon din metan şi clor, nr. 12, pag. 745.
Antonescu El. : O nouă metodă pentru dozarea gravimetrică a cobaltului în prezenţa nichelului şi în prezenţa altor elemente, nr. 9, pag. 591.
Anţus L.I. : Influenţa ramificării dodecilului în dodecilbenzensulfonaţi, asupra proprietăţilor superficiale active şi puterii de spălare, nr. 11, pag. 686.
Apostolide A. : Eficienţa economică a cercetărilor tehnico-ştiinţifice în industria chimică, nr. 6, pag. 426.
Apostolide A. : Organizarea ştiinţifică a producţiei în industria chimică nr. 8, pag. 505.
Ariton N. : O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea mercurului, nr. 9, pag. 594.
Arizan S. : Dozarea vitaminelor B_1, B_2, B_6 şi PP din „Complex B" fiole, nr. 5, pag. 376.
Arsene A. : Noi măsuri de protecţia muncii la manipularea acidului fluorhidric, nr. 12, pag. 777.
Atanasiu I. : Dozarea nichelului în prezenţa cantităţilor mari de cupru, nr. 12, pag. 775.
Badea I. : Consideraţii asupra automatizării instalaţiilor de rectificare continuă, nr. 8, pag. 528.
Barbu I. : Un aparat pentru determinarea benzenului şi a solvenţilor din gaze, nr. 3, pag. 203.
Barbu I. : Randamentele produselor chimice la cocsificarea în laborator a şarjelor cu adaos de păcură, nr. 8, pag. 546.
Baltac M. : Petrochimia în serviciul protecţiei plantelor, nr. 12, pag. 763.
Banciu S.A. : Aspecte economice chimizării petrolului, nr. 11, pag. 709.
Banciu S.A. : Studiu tehnico-economic asupra fabricării pământului decolorant din serpentine, nr. 12, pag. 768.
Banck E. : Utilizarea directă a gazelor produse prin cracarea metanului pentru fabricarea clorurii de vinil, nr. 3, pag. 147.
Bădic E. : Contribuţii la sinteza acidului 1- oxinaftalin -3, 6, 8- trisulfonic şi metoda de analiză în controlul procesului de diazotare a acidului 1- aminonaftalin -3, 8- trisulfonic, nr. 4, pag. 291.
Bădic E. : Cercetări privind metoda de dozare a acidului 1-oxinaftalin-3, 6, 8- trisulfonic, în prezenţa acidului 1, 8- dioxinaftalin -3,6- disulfonic (acid cromotropic), nr. 4, pag. 296.
Bădoi R. : Obţinerea concomitentă a aluminei şi a acidului sulfuric din bauxită şi gips. Încercări industriale, nr. 2, pag. 88.
Bărbulescu N. : Prepararea ortoformiatului de etil, nr. 9, pag. 605.
Bărcănescu V. : Probleme şi metode noi în chimia analitică, nr. 2 pag. 123.
Bărlădeanu R. : Penicilina V, nr. 5, pag. 342.
Bălănescu Gr. : Colorarea produselor alimentare, nr. 3, pag. 162.
Beniş B. : Metode de purificare a penicilinei potasice prin trecere printr-o sare organică, nr. 5, pag. 335.
Beniş B. : Obţinerea sării de potasiu purificate a benzilpenicilinei prin intermediul dicilinei, nr. 5, pag. 335.
Beniş B. : Prepararea dicilinei, nr. 5, pag. 339.
Beniş B. : Iodhitratul estrului β - dietilaminoetilic al penicilinei nr. 5. pag. 344.
Bittman S. : Polimerizarea etilenei la presiune normală cu derivaţi de alchil-aluminiu, nr. 6, pag. 399.
Birnbaum S. : Determinarea funcţiei de distribuţie moleculară la policaprolactamă prin repartizarea selectivă în sisteme lichide nemiscibile, nr. 4, pag. 272.
Bianu St. : Metodă rapidă microbologică pentru determinarea activităţii penicilinei, nr. 5, pag. 338.
Bianu St : Tehnica de preparare a discurilor cu antibiotice şi utilizarea lor în efectuarea antibiogramei, nr. 5, pag. 339.
Boeşan I. : Instalaţia experimentală pentru prepararea butadienei din butan, nr. 10, pag. 661.
Boltaşu G. : Conservarea şi selecţionarea tulpinilor producătoare de penicilină, nr. pag. 332.
Buda I. V. : Dezincarea în vid a plumbului, nr. 3, pag. 162.
Budici G. : Contribuţii la studiul procesului de carbonatare în industria sodei calcinate. Comunicarea I, nr. 4, pag. 241.
Budici G. : Prelucrarea diatomitelor romîneşti şi posibilităţile de utilizare, nr. 3, pag. 158.
Bunuş F. : Obţinerea aluminei pentru electroliză prin procedeul prăjirii cu calcar şi sodă, nr. 4, pag. 235.
Bjolla V. : Studiul teoretic al demetanizării la presiune mijlocie şi proiectarea unei coloane de demetanizare a gazelor cracate, nr. 10 pag. 633.
Blum I. : Importanţa dezvoltării condiţiilor de cercetare a caracteristicilor chimico-tehnice şi tehnologice a zăcămintelor de cărbuni din R.P.R., nr. 2, pag. 78.
Bratu E. : Cadrele tehnice din industria chimică, nr. 1, pag. 4.
Braun T. : Analiza catalitimetrică VI, nr. 1, pag. 43.
Braun T. : O nouă metodă de cromatografie cantitativă pe hîrtie de filtru, nr. 2, pag. 127.
Braun T. : Titrări prin formare de combinaţii complexe (complexometrice) cu privire specială asupra chelatometriei nr. 3, pag. 190.
Brenman A. : Randamente mărite în sinteza butadienei din alcool etilic cu catalizatori pe bază de oxid de magneziu, nr. 4, pag. 286.
Breţcanu D. : Contribuţii la sinteza acidului 1-oxinaftalin-3, 6, 8, - trisulfonic şi metoda de analiză în controlul procesului de diazotare a acidului 1-aminonaftalin -3, 6, 8 -trisulfonic, nr. 4, pag. 291.
Breţcanu D. : Cercetări privind metoda de dozare a acidului 1-oxinaftalin 3, 6, 8-trisulfonic în prezenţa acidului 1, 8-dioxinaftalin-3,6-disulfonic (acid cromotropic), nr. 4, pag. 296.
Calistru C. : Concepţia actuală asupra pregătirii inginerului chimist, nr. 6, pag. 411.
Calmanovici B. : Utilizarea cărbunilor romîneşti ca materiale schimbătoare de ioni, nr. 12, pag. 760.
Camil J. : Cîteva măsuri speciale de protecţie la lucrul cu substanţe radioactive, nr. 1, pag. 32.
Cantuniari I. : Consideraţii asupra automatizării instalaţiilor de rectificare continuă, nr. 8, pag. 528.
Căluşaru A. : Prepararea electrolitică a pulberii de cupru, nr. 5, pag. 369.
Căluşaru A. : Dozarea nichelului în prezenţa cantităţilor mari de cupru, nr. 12, pag. 775.
Cîrlogan C. : Folosirea aparatelor termomagnetice şi cu raze infraroşii pentru analiza gazelor la fabricarea acetilenei din gaz metan, nr. 2, pag. 93.
Cristescu C. : Prepararea *N*- acetil -*DL*- metioninei, nr. 5, pag. 379.
Ciocănelea V. : Comprimate de dicilină, nr. 5, pag. 340.
Ciută I. : Studiul copolimerului anhidridă maleică-acetat de vinil ca emulgator, nr. 12, pag. 753.

Corlăteanu P. : Polimerizarea etilenei la presiune normală cu derivaţi de achil-aluminiu, nr. 6, pag. 399.
Corlăteanu P. : Polimerizarea etilenei cu catalizatori de oxizi metalici, nr. 6, pag. 406.
Conu I. : Determinarea solubilităţii dicilinei, nr. 5, pag. 340.
Conu I. : Dozarea Cu^+ în prezenţa Cu^{2+}, H^+ şi NH_4^+ şi a diverselor substanţe organice nesaturate, pentru controlarea soluţiilor catalizatoare, la prepararea vinilacetilenei prin dimerizarea acetilenei, nr. 9, pag. 600.
Cosma M. : Contribuţii la analiza rapidă a leşiilor de la fabricarea cloratului de potasiu, nr. 7, pag. 487.
Cornea I. : Contribuţii la studiul purificării uleiului de terebentină sulfat din ţară, nr. 3, pag. 204.
Coşocaru Z. : Comportarea ca pământ decolorant a unor reziduuri de la prelucrarea serpentinelor nichelifere, nr. 3, pag. 154.
Costescu D. : Mase plastice pe bază de acetat de polivinil (VINACET), nr. 4, pag. 283.
Costescu D. : Contribuţii la sistematizarea domeniului produşilor macromoleculari. Nota III, nr. 4, pag. 261.
Ceauşescu D. : Determinarea rapidă în aceeaşi probă a durităţii temporare, calciului şi magneziului, nr. 11, pag. 725.
Charles R. : Clorurarea parafinei, nr. 1, pag. 52.
Charles R. : Aditivi inhibitori de oxidare, nr. 12, pag. 780.
Chiale R. : Contribuţii la eliminarea oxigenului din soluţii, nr. 8, pag. 545.
Chicoş I. : Polimerizarea etilenei cu catalizatori de oxizi metalici, nr. 6, pag. 406.
Curievici I. : Problema cursurilor post-universitare destinate cadrelor tehnice superioare din sectorul chimic, nr. 6, pag. 421.
Craiu V. : Aplicarea electropolizării şi a plumbuirii electrolitice pentru protecţia unor utilaje chimice, nr. 4, pag. 253.
Creangă L. : Prelucrarea diatomitelor romîneşti şi posibilităţile de utilizare, nr. 3, pag. 158.
Creangă O. : Metodă de purificare a piroluzitei naturale, nr. 4, pag. 251.
Creangă V. : Un preţios schimb de experienţă, nr. 8, pag. 547.

Danciu E. : Studiul copolimerului anhidridă maleică-acetat de vinil ca emulgator, nr. 12, pag. 753.
Dăscălescu A. : Cuptorul fără boltă pentru coacerea electrolizilor de cărbune. Calculul şi construcţia lui. nr. 9, pag.580.
Diaconescu I. : Catalizatori de dehidrogenare a butanului la butadienă nr. 10, pag. 657.
Dinescu M. : Extragerea oxidului de beriliu din minereurile indigene, nr. 1, pag. 11.
Dobrescu L. : Valorificarea complexă a nisipurilor aluvionare din R. P. R. Studiul posibilităţilor de obţinere a unui nou concentrat titanifer din nisipurile aluvionare indigene (II), nr. 4, pag. 227.
Dobrovici M. : Dozarea vitaminelor B_1, B_2, B_6 şi PP din „Complex B" fiole, nr. 5, pag. 376.
Dongorozi S. : Un chimist studiază inframicrobiologia, nr. 5, pag. 353.
Dongorozi S. : Studiul metodelor de preparare a para-hidroxipropiofenonei, nr. 5, pag. 357.
Dumitrescu Gh. : Obţinerea aluminei pentru electroliză prin procedeul prăjirii cu calcar şi sodă, nr. 4, pag. 235.
Dumitrescu N. : Polimerizarea etilenei la presiune normală. Nota II, nr. 6, pag. 395.
Drăgoi E. : Prepararea penicilinei G pe mediul de fermentare fără lactoză, nr. 5, pag. 333.
Drimuş I. : Profesorul Constantin I. Istrati, un mare chimist romîn, nr. 3, pag. 73.

Esayan L. : Cromatografia gazelor. Nota I-a, nr. 7, pag.443.
Esayan M. : Cromatografia gazelor Nota I-a, nr 7, pag.443.

Firoiu I. C. : Asupra mecanismului de cromare poroasă. A. Studiul porozităţii, nr. 7, pag. 471.
Firoiu I. C. : Asupra mecanismului de cromare poroasă. B. Studiul tensiunilor interne, nr. 9, pag. 577.
Firoiu I. C. : Aportul oamenilor de ştiinţă ruşi şi sovietici în dezvoltarea electrochimiei, nr. 11, pag. 691.
Florescu M. : Cercetarea în slujba propăşirii industriei chimice nr. 4, pag. 216.
Frehden O. : Calculul analizelor volumetrice indirecte cu ajutorul nomogramelor, nr. 1, pag. 50.
Frehden O. : Dozarea Cu^+ în prezenţa Cu^{2+}, H^+ şi NH_4^+ şi a diverselor substanţe organice nesaturate, pentru activarea soluţiilor catalizatoare, la prepararea vinilacetilenei prin dimerizarea acetilenei, nr. 9, pag. 600.
Frehden O. : Noi măsuri de protecţia muncii la manipularea acidului fluorhidric, nr. 12, pag. 777.
Frehden O. : Nomograma pentru determinarea sulfului în cenuşa de pirită, nr. 2.
Frehden O. : Nomograma pentru calculul analizelor de acid acetic glacial, nr. 3.
Frehden O. : Nomograma pentru determinarea punctelor de fierbere în funcţie de presiunea de vapori (presiuni joase) nr. 4.
Frehden O. : Nomograma pentru calculul analizelor de acid acetic nr. 5.
Frehden O. : Nomograma pentru calculul analizelor de acid sulfuric, nr. 7.
Frehden O. : Nomograma pentru determinarea factorului de corecţie la soluţii normale de titrare, nr. 8.
Frehden O. : Nomograma pentru determinarea concentraţiei unui amestec binar, nr. 9.
Frehden O. : Nomograma pentru calcularea corecţiei citirii termometrelor pentru partea neîncălzită a coloanei capilare de mercur, nr. 11.
Frehden O : Nomogramă pentru calculul analizelor de acid azotic nr. 12.

Gagiu M. : Influenţa unor substanţe minerale şi organice asupra acţiunii digestive a pepsinei, nr. 1, pag. 48.
Galea V. : Influenţa unor substanţe minerale şi organice asupra acţiunii digestive a pepsinei, nr. 1, pag. 48.
Gavăt I. : Fenoplaste modificate, nr. 4, pag. 263.
Gavăt I. : Cauciuc din etilenă, nr. 10, pag. 640.
Gavăt M. : Polimerizarea etilenei la presiune normală. Nota I-a nr. 6, pag. 395.
Gălăţeanu I. : Utilizarea schimbătorilor de ioni în metalurgia şi chimia analitică a metalelor rare (I), nr. 1, pag. 15.
Gălăţeanu I. : Determinarea vitezei de reacţie a sulfurii de molibden cu trioxidul de molibden (II), nr. 5, pag. 363.
Giurcanu I. : Valorificarea complexă a nisipurilor aluvionare din R. P. R. Studiul posibilităţilor de obţinere a unui concentrat titanifer din nisipurile aluvionare indigene, nr. 4, pag. 227.
Giurcanu I. : Valorificarea complexă a nisipurilor aluvionare din R. P. R. Obţinerea albului de titan (III) nr. 4, pag. 231.
Giurcanu I. : Contribuţii la studiul procesului de elaborare a feromanganului din minereuri indigene, nr. 4, pag. 257.
Gueron I. : Profesorul Constantin I. Istrati, un mare chimist romîn, nr. 2, pag. 73.
Goldhaar I. : O metodă rapidă pentru determinarea porozităţii şi fisurilor la tabla cositorită, nr. 3, pag. 201.
Gotthard F. : Separarea ciclohexanului din benzine, prin rectificare, nr. 10, pag. 644.
Gherghel F. : Cinetica efectului combinat catalitic şi hidrolitic al urmelor de apă în procesul de policondensare a caprolactamei, nr. 7, pag. 480.
Gherondache C. : Penicilina V., nr. 5, pag. 342.
Gherondache C. : Cercetări şi perspective în producţia de antibiotice, nr. 5, pag. 324.
Ghimpu R. : Dozarea diclorhidratului de DBED, nr. 5, pag.340.
Ghimpu R. : Dozarea dicilinei, nr. 5, pag. 340.
Ghimpu R. : Dozarea formelor galenice de dicilină, nr. 5, pag. 341.
Greceanu I. : Tehnica de preparare a discurilor cu antibiotice şi utilizarea lor în efectuarea antibiogramei, nr. 5, pag. 339.
Greceanu I. : O nouă formă de procainpenicilină injectabilă, nr. 5, pag. 343.
Gruder G. : Valorificarea complexă a nisipurilor aluvionare din R. P. R. Obţinerea albului de titan (III), nr. 4, pag. 231.
Gruder G. : Experimentarea celulei verticale de fabricare a coloraţilor alcalini, nr. 4, pag. 297.
Grunberg E. : Conservarea şi selecţionarea tulpinilor producătoare de penicilină, nr. 5, pag. 332.
Grinstein T. : Nomogramă pentru determinarea coeficientului α_1, nr. 1.

Haiduc I. : A doua conferinţă pe ţară a cercurilor ştiinţifice studenţeşti, nr. 7, pag. 489.
Haim E. : Teoriile cinetice ale elasticităţii cauciucului, nr. 3, pag. 171.
Havaş Gh. : Din activitatea şi realizările Institutului de Cercetări chimico-farmaceutice, nr. 8, pag. 563.
Harati I. : Lanolina pură, nr. 11, pag. 703.
Harati I. : O nouă metodă de dozare a grăsimilor emulsionate prin adsorbţie pe un suport inert şi desorbţie selectivă, nr. 11, pag. 724.
Heller S. : Calculul analizelor volumetrice indirecte cu ajutorul nomogramelor, nr. 1, pag. 50.
Heller S. : Nomograma pentru determinarea sulfului în cenuşa de pirită, nr. 2.
Heller S. : Nomograma pentru calculul analizelor de acid acetic glacial, nr. 3.
Heller S. : Nomograma pentru determinarea punctelor de fierbere în funcţie de presiunea de vapori (presiuni joase) nr. 4.
Heller S. : Nomograma pentru calculul analizelor de acid acetic, nr. 5.
Heller S. : Nomograma pentru calculul analizelor de acid sulfuric, nr. 7.
Heller S. : Nomograma pentru determinarea factorului de corecţie la soluţii normale de titrare, nr. 8.
Heller S. : Nomograma pentru determinarea concentraţiei unui amestec binar, nr. 9.
Heller S. : Nomograma pentru calcularea corecţiei citirii termometrelor pentru partea neîncălzită a coloanei capilare de mercur, nr. 11.
Heller S. : Nomogramă pentru calculul analizelor de acid azotic, nr. 12.
Herşcovici I. : Regenerarea cationiţilor prin electroliză, nr.8, pag. 524.
Hirsch V. : Contribuţii la studiul purificării uleiului de terebentină sulfat din ţară, nr. 3, pag. 204.
Holcman S. : Detergenţi de tip alchilarilsulfonic în amestec cu alcoolii secundari sulfonaţi, pornind de la benzine-motorine de cracare termică, nr. 8, pag. 509.
Huch A. : Polimerizarea etilenei la presiune normală. Nota II. nr. 6, pag. 395.
Huch C. : Polimerizarea etilenei la presiune normală, Nota II. nr. 6, pag. 395.
Hulea A. : Conservarea şi selecţionarea tulpinilor producătoare de penicilină, nr. 5, pag. 332.

Ianu A. : Comportarea ca pământ decolorant a unor rezidnuri de la prelucrarea serpentinelor nichelifere, nr. 3, pag. 154.
Ionescu M. : Staţie pilot universală pentru biosinteze, nr. 5, pag. 347.
Ionescu E. : Obţinerea aluminei pentru electroliză, prin procedeul prăjirii cu calcar şi sodă, nr. 4, pag. 235.
Ionescu M. : Precipitarea impurităţilor din soluţie apoasă de penicilină, nr. 5, pag. 334.
Ionescu V. : Un nou procedeu de fabricaţie al tetraclorurii de carbon din metan şi clor, nr. 12, pag. 745.
Ionescu Val. : Contribuţii la studiul procesului de carbonatare în industria sodei calcinate. Comunicarea I., nr. 4, pag. 241.
Iunie V. : O nouă metodă gravimetrică pentru dozarea cadmiului, nr. 11, pag. 714.
Ilian A. : Metodă pentru controlul toxicităţii dicilinei injectabile, nr. 5, pag. 341.
Ilian A. : Metodă pentru controlul sterilităţii dicilinei injectabile, nr. 5, pag. 341.
Ilian A. : O nouă formă de procainpenicilină injectabilă nr. 5, pag. 343.
Iscovici M. : Staţie pilot universală pentru biosinteze, nr. 5, pag. 347.

Jelescu E. : O nouă metodă pentru neutralizarea sulfonatelor acide puţine rezistente la hidroliză, nr. 4, pag. 305.
Jelescu E. : Detergenţi de tip alchilarilsulfonici în amestec cu alcoolii secundari sulfonaţi, pornind de la benzine- motorine de cracare termică, nr. 8, pag. 509.
Jurbiţă S. : Conservarea şi selecţionarea tulpinilor producătoare de penicilină, nr. 5, pag. 332.

Kalman A. : Prelucrarea diatomitelor romîneşti şi posibilităţile de utilizare, nr. 3, pag. 158.
Kalman A. : Contribuţii la studiul procesului de carbonatare în industria sodei calcinate. Comunicarea I., nr. 4, pag. 241.
Kalman A. : Viteza de dizolvare a clorurii de sodiu din zăcămintele naturale de sare, nr. 4, pag. 244.
Kirmaier G. : Problema fibrelor polivinilice, nr. 5, pag. 349.
Koslovski A. : Utilizarea directă a gazelor produse prin cracarea metanului asupra clorurii de vinil, nr. 4, pag. 147.

Lambrino Vl. : Protecţia contra radiaţiilor ionizante în diferite sectoare de muncă, nr. 3, pag. 181.
Leonte E. : Lanolina pură, nr. 11, pag. 703.
Liteanu C. : Titrări prin formarea de combinaţii complexe (complexometrice) cu privire specială asupra chelatometriei, nr. 3, pag. 190.
Liteanu C. : Contribuţii la analiza rapidă a leşiilor de la fabricarea cloratului de potasiu, nr. 7, pag. 487.
Liteanu C. : Despre indicatorii redox ireversibili (I), nr. 2, pag. 540.
Logofetescu C. : Conservarea şi selecţionarea tulpinilor producătoare de penicilină, nr. 5, pag. 332.
Lupan S. : Obţinerea sărurilor de potasiu şi a clincherului Portland din roci indigene, nr. 11, pag. 694.
Lupan St. : Obţinerea concomitentă a aluminei şi a acidului sulfuric din bauxită şi gips. Încercări industriale, nr. 3, pag. 88.
Lupan St. : Eficienţa economică a cercetărilor tehnico-ştiinţifice în industria chimică, nr. 6, pag. 426.
Lupu Al. : Extragerea oxidului de beriliu din minereurile indigene, nr. 1, pag. 11.

Maieru O. : Valorificarea complexă a nisipurilor aluvionare din R. P. R. Baza de materii prime (I), nr. 4, pag. 221.
Mihalcu M. : Radioizotopii în tehnologia chimică, nr. 2, pag. 100.
Man M. : Contribuţii la studiul procesului de carbonatare în industria sodei calcinate. Comunicarea I, nr. 4, pag. 241.
Man M. : Viteza de dizolvare a clorurii de sodiu din zăcăminte naturale de sare, nr. 4, pag. 244.
Man M. : Valorificarea pămînturilor rare la fabricarea nitrofosului din apatită de Kola şi acid azotic, nr. 9, pag. 571.
Manoliu C. : Eriocromcianina ca indicator în chelatometrie, nr. 11, pag. 716.
Marcus J. : Pentametilentetrazolul, nr. 1, pag. 29.
Marinescu M. : Concepţia actuală asupra pregătirii inginerului chimist, nr. 6, pag. 411.
Mathé I. : Despre indicatori redox ireversibili (I), nr. 8, pag. 540.
Medeanu V. : Contribuţii la analiza rapidă a leşiilor de la fabricarea cloratului de potasiu, nr. 7, pag. 487.
Mendelsohn N. : Obţinerea aluminei pentru electroliză prin procedeul prăjirii cu calcar şi sodă, nr. 4, pag. 235.
Mendelsohn N. : Aparatură emailată pentru industria chimică, nr. 4, pag. 255.
Mihail R. : Răşini epoxidice, nr. 4, pag. 278.
Mihail R. : Polimerizarea etilenei la presiune normală cu derivaţi de alchil aluminiu, nr. 6, pag. 399.
Mihail R. : Polimerizarea etilenei cu catalizatori de oxizi metalici, nr. 6, pag. 406.
Mihălcescu M. : Metodă rapidă pentru determinarea ionilor de calciu şi magneziu, nr. 9, pag. 597.
Milştoc I. : Extractul de porumb, materie primă de bază pentru industria de antibiotice, nr. 1, pag. 54.
Milştoc M. : Prepararea penicilinei G pe mediul de fermentare fără lactoză, nr. 5, pag. 333.
Milştoc M. : Penicilina V, nr. 5, pag. 341.
Minţer I. : Determinarea funcţiei de distribuţie moleculară la policaprolactamă prin repartizarea selectivă în sisteme lichide nemiscibile, nr. 4, pag. 272.
Minţer I. : Cinetica efectului combinat catalitic şi hidrolitic al urmelor de apă în procesul de policondensare a caprolactamei, nr. 7, pag. 480.
Miss A. : Metode de preparare a esterilor fără catalizator la temperatură ridicată, nr. 4, pag. 302.
Miss A. : Contribuţii la eliminarea oxigenului din soluţii, nr. 8, pag. 545.
Miss A. : Metode de recristalizare a penicilinei, nr. 5, pag. 334

Miss A. : Lucrări de cromatografie şi electroforeză, nr. 5, pag. 335.
Miss A. : Dozarea dicilinei, nr. 5, pag. 340.
Miss A. : Determinarea solubilităţii dicilinei, nr. 5, pag. 340.
Miss A. : Comprimate de dicilină, nr. 5, pag. 340.
Miss A. : Dicilina, forma injectabilă, nr. 5, pag. 340.
Miss A. : Dozarea formelor galenice de dicilină, nr. 5, pag. 340.
Miss A. : O nouă formă de procainpenicilină injectabilă, nr. 5, pag. 343.
Mitrofanovici V. : Stadiul actual al tehnicii mondiale în chimizarea gazului metan, nr. 10, pag. 664.
Moran S. : Realizări la uzinele „Petru Poni", nr. 9, pag.608.
Munteanu M. : Contribuţii la studiul procesului de carbonatare în industria sondei calcinate. Comunicarea I., nr. 4, pag. 241.
Nemeth A. : Folosirea aparatelor termomagnetice şi cu raze infraroşii pentru analiza gazelor la fabricarea acetilenei din gaz metan, nr. 2, pag. 93.
Nenițescu C. D. : Polimerizarea etilenei la presiune normală. Nota II, nr. 6 pag. 395.
Nenițescu C. D. :Cu privire la o notă a Prof. K. Ziegler, nr. 6, pag. 409.
Nevolin F. V. : Influenţa ramificării dodecilului în dodecilbenzensulfonaţi, asupra propietăţilcr superficial active şi puterii de spălare, nr. 11, pag. 686.
Nicolescu I. V. : Procedeu pentru prelucrarea catalitică complexă a benzinei, cu obţinerea concomitentă a hidrocarburilor aromatice pure, a benzinei octanice şi a ciclohexanului (complexforming), nr. 10, pag. 625.
Nicolescu I. V. : Contribuţii la studiul mecanismului catalizei heterogene. (Nota I), nr. pag. 688.
Nikişin G. I. : Influenţa ramificării dodecilului în dodecilbenzensulfonaţi, asupra propietăţilor superficial active şi puterii de spălare, nr. 11, pag. 686.
Oprişan Em. : Lupta împotriva practicilor dăunătoare, nr. 2, pag. 117.
Pantea N. : Catalizatori de dehidrogenare a butanului la butadienă, nr. 10, pag. 657.
Pascu M. : Tehnica securităţii la fabricarea acidului cianhidric prin procedeul Andrussov şi la fabricarea şi prelucrarea cianurii de sodiu, nr. 1, pag. 45.
Papia Al. : Procedeu pentru prelucrarea catalitică complexă a benzinei, cu obţinerea concomitentă a hidrocarburilor aromatice pure, a benzinei octanice şi a ciclohexanului (complexforming), nr. 10, pag. 625.
Pătraşcu S. : Extractul de porumb, materie primă de bază pentru industria de antibiotice, nr. 1, pag. 54.
Pătraşcu S. : Penicilina V, nr. 5, pag. 342.
Pătraşcu S. : Petrochimia în serviciul protecţiei plantelor, nr. 12, pag. 763.
Petcov R. : Dozarea colorimetrică a bioxidului de siliciu în cantităţi mari, nr. 4, pag. 259.
Petrov A. D. : Influenţa ramificării dodecilului în dodecilbenzensulfonaţi, asupra proprietăţilor superficial active şi puterii de spălare, nr. 11, pag. 686.
Pîrvulescu A. : Aditivi inhibitori de oxidare, nr. 12, pag.780.
Pîrtea Th. I. : O nouă metodă microgravimetrică pentru dozarea zincului, nr. 6, pag. 426.
Pîrtea Th. I. : O nouă metodă pentru dozarea gravimetrică a cobaltului în prezenţa nichelului şi în prezenţa altor elemente, nr. 9, pag. 580.
Popa L. : O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea cadmiului, nr. 11, pag. 714.
Popescu A. : Procedeu pentru prelucrarea catalitică complexă a benzinei, cu obţinerea concomitentă a hidrocarburilor aromatice pure, a benzinei octanice şi a ciclohexanului (complexforming), nr. 10 pag. 625.
Popescu A. : Contribuţii la studiul mecanismului catali.ei hetrogene, (Nota I.), nr. 11, pag. 688.
Popescu I. : Despre cauciucuri sintetice ieftine prin valorificarea gazelor petroliere, nr. 7, pag. 453.
Popescu M. : Dozarea nichelului în prezenţa cantităţilor mari de cupru, nr. 12, pag. 775.
Popescu V. : Cîteva consideraţii cu privire la unele sisteme de extracţie a penicilinei, nr. 5, pag. 344.
Popper D. : Calculul şi construcţia transportoarelor elicoidale, nr. 2, pag. 108.
Popper E. : O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea mercurului, nr. 9, pag. 594.
Popper E. : O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea cadmiului, nr. 11, pag. 714.
Polizu A. : Petrochimia în serviciul protecţiei plantelor, nr. 12, pag....
Polop P. : Obţinerea sărurilor de potasiu şi a clincherului Portland din roci indigene, nr. 11, pag. 694.
Petrescu Gh. : Încercări de cromatografie şi electroforeză, nr. 5, pag. 335.
Polovrăgeanu I. : Prepararea *N*-metil-*DL*-metioninei, nr. 5, pag. 379.
Proinov L. : O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea mercurului, nr. 9, pag. 594.
Prialnic A. : Comprimate de dicilină, nr. 5, pag. 340.
Rabinovitz E. : Contribuţii la studiul purificării uleiului de terebentină sulfat din ţară, nr. 3, pag. 204.
Rafiroiu I. : Metodă rapidă microbiologică pentru determinarea activităţii penicilinei, nr. 5, pag. 338.
Răducanu C. : Valorificarea complexă a nisipurilor aluvionare din R. P. R. Obţinerea albului de titan (III), nr. 4, pag. 231.
Răducanu G. : Dozarea colorimetrică a bioxidului de siliciu în cantităţi mari, nr. 4, pag. 259.
Reinhorn G. : Un aparat pentru determinarea benzenului şi a solvenţilor în gaze, nr. 3, pag. 203.
Reinhorn G. : Randamentele produselor chimice la cocsificarea în laborator a şarjelor cu adaos de păcură, nr. 8. pag. 546.
Robu I. V. : O teorie a extracţiei diferenţiale cu solvenţi nemiscibili, nr. 1, pag. 6.
Robu I. V. : Contribuţii la cunoaşterea mecanismului „Extracţiei diferenţiale succesive", nr. 9, pag. 566.
Robu I. V. : Studiul teoretic al demetanizării la presiune mijlocie şi proiectarea unei coloane de demetanizare a gazelor cracate, nr. 10, pag. 633.
Roman L. : O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea cadmiului, nr. 11, pag. 714.
Ropceanu F. : Prelucrarea diatomitelor romîneşti şi posibilităţile de utilizare, nr. 3, pag. 158.
Rotkopf L. : Un nou tip de piesă de laborator pentru studiul materialelor plastice, nr. 11, pag. 718.
Ruckenstein E. : Despre cinetica absorbţiei într-un film de lichid care curge turbulent, nr. 12, pag. 749.
Rişcă M. : Consideraţii asupra automatizării instalaţiilor de rectificare continuă, nr. 8, pag. 528.
Sassu R. : Regenerarea cationiţilor prin electroliză, nr. 8, pag. 524.
Săveanu T. : Pregătirea practică a inginerilor chimişti în laboratoare şi uzine, nr. 6, pag. 418.
Solomon O. : Despre cauciucuri sintetice ieftine prin valorificarea gazelor petroliere, nr. 7, pag. 453.
Soltan I. : Tehnologia de execuţie şi montaj a primului rezervor sferic din ţara noastră, nr. 3, pag. 178.
Soviani P. : Fenoplaste modificate, nr. 4, pag. 263.
Segall F. : Lucrări de cromatografie şi electroforeză, nr. 5, pag. 335.
Solomon A. : Dozarea diclorhidratului de DBED, nr. 5, pag. 340.
Superceanu C. : Valorificarea complexă a nisipurilor aluvionare din R. P. R. Baza de materii prime (I), nr. 4, pag. 221.
Schip R. : O nouă metodă de dozare a grăsimilor emulsionate prin adsorbţie pe un suport inert şi desorbţie selectivă, nr. 11, pag. 724.
Schip R. : Lanolina pură, nr. 11, pag. 603.
Schreiber H. : Metodă pentru controlul sterilităţii dicilinei injectabile, nr. 5, pag. 341.
Schreiber H. : O nouă formă de procainpenicilină injectabilă, nr. 5, pag. 343.
Schwartz L. : Materiale de construcţie anticorosive la fabricarea acidului fosforic de extracţie, nr. 7, pag. 466.
Spacu P. : O nouă metodă volumetrică pentru dozarea hidrazidei acidului izonicotinic, nr. 1, pag. 42.
Spiliadis A. : Cercetări privind metoda de dozare a acidului 1-oxinaftalin-3,6,8-trisulfonic în prezenţa acidului 1,8-dioxinaftalin-3,6,-disulfonic (acid cromotropic), nr. 4, pag. 296.

Spiliadis A. : Contribuţii la sinteza acidului 1-oxinaftalin-3,6,8-trisulfonic şi metode de analiză în controlul procesului de diazotare a acidului 1-aminonaftalin-3,6,8-trisulfonic, nr. 4, pag. 291.
Spiliadis A. : Coloranţi cianinici, nr. 8, pag. 516.
Spirescu G. : Metodă de preparare a esterilor fără catalizator la temperatură ridicată, nr. 4, pag. 302.
Stan A. : Procedeu nou pentru fabricarea negrului de fum de furnal din gaz metan şi hidrocarburi lichide, nr. 10, pag. 664.
Stănescu G. : Contribuţii la determinarea cantităţilor mici de calciu pe cale colorimetrică, nr. 4, pag. 260.
Sterescu M. : Dozarea vitaminelor B_1, B_2, B_6 şi PP din „Complex B" fiole, nr. 5, pag. 376.
Stoenescu F. : Răşini epoxidice, nr 4, pag. 278.
Stoenescu F. : Polimerizarea etilenei la presiune normală cu derivaţi de alchil-aluminiu, nr. 6, pag. 399.
Sterescu M. : Cromatografia, principii generale, aplicaţii, nr. 8, pag. 535.
Stroe A. : O nouă metodă microgravimetrică pentru dozarea zincului, nr. 6, pag. 426.
Sternberg M. : Metode de purificare a penicilinei potasice prin trecere printr-o sare organică, nr. 5, pag. 335.
Sternberg M. : Obţinerea sării de potasiu purificată a benzilpenicilinei prin intermediul dicilinei, nr. 5, pag. 335.
Sternberg M. : Prepararea dicilinei, nr. 5, pag. 339.
Sternberg M. : Iodhidratul esterului β-dietilaminoetilic al penicilinei, nr. 5, pag. 344.
Szantai I. : Comportarea aminoacizilor developaţi cu ninhidrină în atmosferă de acid clorhidric, nr. 8, pag. 544.
Schwarz L. : Aparatură emailată pentru industria chimică, nr. 4, pag. 255.
Şlacman M. : Nomogramă pentru determinarea coeficientului α_1, nr,1.

***T**amaş V.* : Lucrări de cromatografie şi electroforeză, nr. 5, pag. 335.
Taran C. şi „Cercul ştiinţific" al anului IV al I. P. G. : Studiul unui nou procedeu de obţinere a alcoolului butilic secundar anhidru din soluţii apoase, nr. 10, pag. 670.
Talmaciu R. : Dozarea vitaminelor B_1, B_2, B_6 şi PP din „Complex B" fiole, nr. 5, pag. 376.
Teodorescu Gr. : O nouă metodă volumetrică pentru dozarea hidrazidei acidului izonicotinic, nr. 1, pag. 42.
Tomas E. : Lucrări de cromatografie şi electroforeză, nr. 5, pag. 335.
Totoescu D. : Comportarea ca pământ decolorant a unor reziduuri de la prelucrarea serpentinelor nichelifere, nr. 3, pag. 154.
Tutulea S. : Lucrări de cromatografie şi electroforeză, nr. 5, pag. 335.
Trandafirescu Gh. : Utilizarea directă a gazelor produse prin cracarea metanului pentru fabricarea clorurii de vinil, nr. 4 pag 147.
Trandafirescu Gh. : Metoda de preparare a esterilor fără catalizator la temperatură ridicată, nr. 4, pag. 302.

***V**asilescu I.* : Penicilina V, nr. 5, pag. 342.
Voicu M. : Staţie pilot universală pentru biosinteze, nr. 5, pag. 347.
Voinescu R. : Metode de purificare a penicilinei potasice prin trecerea printr-o sare organică, nr. 5, pag. 335.
Voinescu R. : Penicilina V, nr. 5, pag. 342.
Vlădeanu M. : Mase plastice pe bază de acetat de polivinil (VINACET) nr. 4, pag. 283.
Vrăbiescu E. : Regenerarea cationiţilor prin electroliză, nr. 8, pag. 524.

***W**aitman R.* : Precipitarea impurităţilor din soluţia apoasă de penicilină, nr. 5, pag. 334.
Wassermann I. : Asupra normalizării şi tipizării aparaturii chimice industriale, nr. 2, pag. 120.
Wassermann I . : Norme interne pentru industria chimică, nr. 7, pag. 490.
Wohl A. : Formula de calcul al evoluţiei superfosfatului, nr.1, pag. 20.
Wohl A. : Utilizarea clorurii de sodiu pentru obţinerea unui îngrăşământ fosfatic. Nota I-a, nr. 4, pag. 233.
Wohl A. : Modul de utilizare a nomogramei pentru calculul conţinutului în P_2O_5 al îngrăşămintelor fosfatice, nr. 6.
Zapan M. : Regenerarea cationiţilor prin electroliză, nr. 8, pag. 524.
Zorio N. : Prelucrarea diatomitelor româneşti şi posibilităţile de utilizare, nr. 3, pag. 158.
Zorio N. : Utilizarea cărbunilor româneşti ca materiale schimbătoare de ioni, nr. 12, pag. 760.

EDITORIALE

* * * : Noi perspective pentru industria chimică din R.P.R. nr. 1, pag. 1.
* * * : Un rodnic bilanţ al unui an de muncă nr. 3, pag. 145.
* * * : 1 Mai, sărbătoarea celor ce muncesc din lumea întreagă, nr. 5, pag. 323.
* * * : Pe marginea Congresului al II-lea A. S. I. T., nr.5, pag. 304.
* * * : Ecoul Revistei de Chimie peste hotare, nr. 6, pag. 440.
* * * : Rezoluţia Congresului al II-lea A. S. I. T. nr. 7, pag. 443.
* * * : Şedinţa Secţiei de specialitate Chimie a Consiliului central A. S. I. T., nr. 7, pag. 501.
* * * : Tendinţe în alegerea surselor de energie pe plan mondial, nr. 7.
* * * : Evidenţa cifrelor, nr. 8.
* * * : A 13-a aniversare a eliberării patriei noastre, nr. 8 pag. 503.
* * * : Savantul american Pauling cere încetarea experienţelor cu bombe atomice, nr. 9.
* * * : *A. E. Arbuzov*, nr. 11, pag. 682.
* * * : *N. N. Semenov*, laureat al Premiului Nabel pentru chimia pe anul 1956, nr. 11, pag. 685.
** * : Un veac de industrie petroliferă, nr. 10, pag. 623.
* * * : Un jubileu glorios: un deceniu de la proclamarea Republicii Populare Române, nr. 12, pag. 743.

*

* * * : Schema unei instalaţii moderne de acid sulfuric de contact, nr. 1.
* * * : Schema unei instalaţii moderne pentru fabricarea superfosfatului simplu, granulat, amonizat, nr. 2.
* * * :Schema unei instalaţii moderne de amoniac, nr. 3.
* * * : Schema de fabricaţie a acidului sulfuric şi a cimentului portland din gips. Obţinerea gazelor de bioxid de sulf şi a clincherului, nr. 5.
* * * : Schema de fabricare a alcoolilor secundari sulfataţi(Teepol) pornind de la olefine de petrol, nr. 10.

Cronica

N. 1, pag. 55; , nr. 2, pag. 139; nr. 3, pag. 189; nr. 5, pag. 380; nr. 6, pag. 437; nr. 8, pag. 551; nr. 11, pag. 725; nr. 12. pag. 782.

Recenzii

Nr. 1, pag. 71; nr. 8, pag. 561; nr. 9, pag. 619; nr. 11, pag. nr. 12, pag 791.

Din activitatea A.S.I.T.

Nr. 1, pag. 55; nr. 2, pag. 142; nr. 3, pag. 216; nr. 5, pag. 738; 391; nr. 7, pag. 492; nr. 11, pag. 726.

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Nr. 9, pag. 617; nr. 10, pag. 681; nr. 11, pag. 741, nr. 12, pag. 801.

NOTE ECONOMICE SI INDUSTRIALE MONDIALE

Nr. 1, pag. 67; nr. 2, pag. 136; nr. 3, pag. 213; nr. 4, pag. 320; nr. 5, pag. 393; nr. 7, pag. 498; nr. 8, pag. 558; nr. 9, pag. 614; nr. 10, pag. 678; nr. 11, pag. 735; nr. 12, pag. 788.

DOCUMENTARE

Nr. 1, pag. 56 — 67; nr. 2, pag. 130 — 136; nr. 3, pag. 206 — 213; nr. 4, pag. 308 — 320; nr. 5, pag. 381 — 393; nr. 6, pag. 438; nr. 7, pag. 493 — 498; nr. 8, pag. 553 — 558; nr. 9, pag. 609 — 614; nr. 10, pag. 673 — 671; nr. 11, pag. 730—735; nr. 12, pag. 783.

Acetat de polivinil VIII, 4, 283—286
Acetat de vinil (copolimer cu anhidridă maleică) VIII, 12, 753—759
Acetil-metionina VIII, 5, 379
Acetilenă (analiza gazelor la fabricare) VIII, 2, 93—99
Acid aminonaftalin-trisulfonic (diazotare) VIII, 4, 291—295
Acid cianhidric (tehnica securității) VIII, 1, 45—48
Acid cromotropic (dozare în prezența) VIII, 4, 296—301
Acid fosforic (materiale anticorosive) VIII, 7, 466—469
Acid fluorhidric (protecția muncii) VIII, 12, 777—779
Acid oxinaftalin-trisulfonic (sinteza) VIII, 4, 291—295
Aditivi inhibitorii de oxidare, VIII, 12,780
Alb de titan VIII, 4, 231—233
Alchilsulfați (detergenți) VIII, 10, 650—651
Alchilarilsulfonați (detergenți) VIII, 10, 651—652
Alchili-zinc (la polimerizarea etilenei) VIII, 6, 409—411
Alimentare (colorarea produselor) VIII, 3, 162—165
Alcool butilic sec. anhidru din sol. apoase VIII, 10, 670—672
Alumină (obținere) VIII, 4, 235—241; 2, 88—92
AMAV (copolimer) VIII, 12, 753—759
Amestecuri azeotrope de hidrocarburi VIII, 10, 644
Aminoacizi (develope cu ninhidrină) VIII, 8, 544
Analitică (noi metode) VIII, 2, 123—127
Analiza catalitimetrică VIII, 1, 43—44
Analiza gazelor (la fabricarea acetilenei) VIII, 2, 93—99
Analize volumetrice (calculul cu nomograme) VIII, 1, 50—52
Anhidridă maleică (copolimer cu acetat de vinil), VIII, 12, 753—759
Antibiotice (cercetări și perspective) VIII, 5, 325—331
Aparatura chimică (normalizare) VIII, 2, 120 — 122; 7, 490—491
Aparatura emailată VIII, 4, 255—257
Apatită de Kola VIII, 9, 571—574
Arbuzov A. E. (aniversarea 80 ani) VIII, 11, 682
Aromatice (obținerea din benzine) VIII, 10, 625—633
Automatizarea instalațiilor de rectificare, VIII, 8, 528—534; (consfătuire) VIII, 11, 727—729

Benzen (det. în gaze) VIII, 3, 204—205
Benzine-motorine cracate (detergenți din) VIII, 8, 509—516
Benzina (prelucrarea catalitică complexă) VIII, 10, 625—633
Benzina octanică (obținere din benzine) VIII, 10, 625—633
Beriliu (oxid de) VIII, 1, 11—14
Biosinteze (pilot universal pentru) VIII, 5, 347—348
Butan (prepararea butadienei din) VIII, 10, 661—664
Butene (dehidrogenare) VIII, 10, 659—660
Butadiena din butan (instalația experimentală) VIII, 10, 661—664; (sinteza cu catalizator de MgO) VIII, 4, 286—290; (o[illegible] 11, 7, 458—461; (prin dehidrogenarea butanului) VIII, 10, 657—661

Cadmiu (dozare gravimetrică) VIII, 11, 714—716
Cadrele tehnice (în industria chimică) VIII, 1, 4—5
Cadre chimice superioare (pregătire și utilizare) VIII, 6, 411—426
Calciu și magneziu (determinare rapidă) VIII, 11, 725
Calciu (dozare colorimetrică) VIII, 4, 260—261; (metodă rapidă de dozare) VIII, 9, 597—599
Carbocianine (tri, tetra și penta) VIII, 8, 518—519
Cărbuni (cercetarea zăcămintelor) VIII, 2, 78—87
Carboxilate (detergenți) VIII, 10, 650
Carbonatarea (la ind. sodei) VIII, 4, 241—244
Cardiazol VIII, 1, 29—31
Caprolactamă (influența apei la policondensare) VIII, 7, 480—487
Cataliza heterogenă (mecanism) VIII, 11, 688—691
Catalizatori (dehidrogenarea butanului) VIII, 10, 657—661
Catalizatori platforme VIII, 10, 631
Cationiți (regenerare prin electroliză) VIII, 8, 524—528
Cauciuc din etilenă VIII, 10, 640—643; (elasticitate) VIII, 3, 171—177
Cauciucuri sintetice (din gaze petroliere) VIII, 7, 453—465
Cărbuni românești (schimbători de ioni din) VIII, 12, 760—762
Cercetarea (în slujba ind. chimice) VIII, 4, I—V
Cercetări (eficiența economică) VIII, 6, 426—435
Cercurile științifice studențești VIII, 7, 489
Cianinici (coloranți) VIII, 8, 516—524
Ciclohexan (separare din benzină) VIII, 10, 644—649; VIII, 10, 625—633
Ciment aluminos (din bauxită și gips) VIII, 2, 90—91
Ciment Portland (și săruri de potasiu) VIII, 11, 694—702
Cinetica d'zolvării VIII, 12, 749—753
Cobalt (dozare gravimetrică) VIII, 9, 591—594
Cocsificarea (cu adaos de păcură) VIII, 8, 546—547
Colorarea produselor alimentare VIII, 3, 162—165
Coloranți cianinici VIII, 8, 516—523
Concentrat titanifer (din aluminiu) VIII, 4, 227—230
Contribuția savanților ruși și sovietici în electrochimie VIII, 11, 691—694
Consfătuire ASIT Iași (pregătirea și utilizarea cadrelor chimice) VIII, 6, 411—426
Complexforming VIII, 10, 625—633
Complexometric (titrări) VIII, 3, 190—201
Complex B (dozarea vitaminelor din) VIII, 5, 376—379
Cloruri alcalini (celula verticală) VIII, 4, 247—250
Clorat de potasiu (analiza rapidă a leșiilor) VIII, 7, 487—489
Clorura de sodiu (la fabricarea termofosfaților) VIII, 4, 234—235; (dizolvare din zăcăminte) VIII, 4, 242—246
Clorurarea parafinei VIII, 1, 52—54
Clorura de vinil (direct din gazele de cracare) VIII, 3, 147—154
Cupru (prepararea electrolitică a pulberii de) VIII, 5, 369—375; (dozarea în catalizator) VIII, 9, 600—604
Cursuri post-universitare VIII, 6, 421—425
Cuptor fără boltă (coacerea electrozilor) VIII, 9, 580—590
Chelatometrie (titrări) VIII, 3, 190—201; (eriocromcianina ca indicator) VIII, 11, 716—718
Chimiști (pregătire și rol) VIII, 6, 416—418
Chimizarea petrolului (aspecte economice) VIII, 11, 709—713
Chimioterapia virozelor VIII, 5, 354—357
Cromare poroasă VIII, 7, 471—479; VIII, 9, 574—579
Cromatografie VIII, 8, 535—540; VIII, 5, 335—368; (cantitativă pe hîrtie) VIII, 2, 127—129; (gazelor) VIII, 7, 447—452

Dehidrociclizare VIII, 10, 627
Dehidrogenare (naftene) VIII, 10, 625—626; (butan) VIII, 10, 658—659; (butenelor) VIII, 10, 659—660
Demetanizare VIII, 10, 633—640
Detergenți (din petrol) VIII, 10, 650—653
Detergenți de tip alchilarilsulfonic VIII, 8, 509—516
Dezincare (în vid) VIII, 3, 166—171
Diatomite (prelucrare) VIII, 3, 158—161
Dibutilftalat (preparare) VIII, 4, 304
Dicilina VIII, 5, 339—341
Dicarbocianine VIII, 8, 519
Dioxi-difenil-propan VIII, 4, 279
Dipenicilinat de dibenziletilendiamină VIII, 5, 339—341
Dizolvarea NaCl din masive de sare VIII, 4, 244—246
Dizolvare (cinetică) VIII, 12, 749—753
Documentare (consfătuire) VIII, 7, 492
Dodecil (influența ramificării) VIII, 11, 686—688
Dodecilbenzen-sulfonați VIII, 11, 686—688
Duritate temporară VIII, 11, 725

Ecoul Revistei de Chimie peste hotare VIII, 6, 440—442
Eficiența economică a cercetărilor VIII, 6, 426—435
Elasticitatea macromoleculelor filiforme VIII, 3, 171—177
Electrochimie (contribuția savanților ruși) VIII, 11, 691—694
Electroforeză VIII, 5, 338
Electropolizarea VIII, 4, 253—254
Electrozi de cărbune (cuptor fără boltă) VIII, 9, 580—590
Emailată (aparatura chimică) VIII, 255—257
Emulgatori (copolimer anhidridă maleică-acetat de vinil) VIII, 12, 753—759
Energie (surse mondiale de) VIII, 7, 442
Epoxidice (rășini) VIII, 278—283
Eriocromacianina (indicator) VIII, 11, 716—718
Esteri (preparare fără catalizator) VIII, 4, 302—305
Etilenă (cauciuc din) VIII, 10, 640—643; polimerizare (la presiune normală) VIII, 6, 395—399; (cu alchil-aluminiu) VIII, 6, 399—406; (cu oxizi metalici) VIII, 6, 406—409; (cu alchili-zinc și sodiu) VIII, 6, 409—411

Extract de porumb (pentru antibiotice) VIII, 1, 54—55
Extracţia diferenţială (cu solvenţi nemiscibili) VIII, 1, 6—11
Extracţia diferenţială succesivă VIII, 9, 566—571

Fenoplaste (modificate) VIII, 4, 264—270
Feromangan (din minereuri indigene) VIII, 4, 257—258
Fibre polivinilice VIII, 5, 349—352
Fosfor (dozare gravimetrică) VIII, 12, 779—780

Galiu din bauxite VIII, 3, 202
Gaze (cromatografia) VIII, 447—452
Gaze de cracare metan (fabricare clorură de vinil) VIII, 3, 147—154
Gaz metan (stadiul mondial al (chimizării) VIII, 10, 664—669
Gips (SO_3 şi alumină din bauxită) VIII, 2, 88—92
Grăsimi (dozare prin adsorbţie)

Hidroliza acidului izonicotinic (dozare) VIII, 1, 42—43
Hidrocarburi aromatice pure (obţinere din benzine) VIII, 10, 625—633
Heptametine VIII, 8, 520

Iodhidratul esterului al penicilinei VIII, 5, 344
Ionizante (protecţia contra radiaţiilor) VIII, 3, 181—189
Ilmenit (în nisipuri aluvionare) VIII, 4, 221—222
Indicatori redox (ireversibili) VIII, 8, 540—543
Industria chimică (noi perspective) VIII, 1, 1—3; (organizarea ştiinţifică a producţiei) VIII, 8, 505—508; (date statistice) VIII, 8, 502
Indici tehnico-economici, VIII, 9, 617 — 618; VIII, 10, 681—682; VIII, 11, 735—737; VIII, 12, 801—802
Industria petrolieră (un veac de) VIII, 10, 623—624
Inginer chimist (pregătire în şcoală) VIII, 6, 411—115; (pregătire în uzine) VIII, 6, 418—421; (specializare) VIII, 6, 421—425
Inhibitori de oxidare, VIII, 12, 780
Inframicrobiologia (un chimist studiază) VIII, 5, 353—357
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice (activitate şi realizări) VIII, 9, 563—565
Investiţii (brevetarea) VIII, 7, 490
Istrati C. I. VIII, 2, 73—77
Izomerizare (parafine în izoparafine) VIII, 10, 627
Îngrăşăminte chimice (tehnica nouă în) VIII, 2, 142—144
Îngrăşăminte fosfatice (obţinere cu NaCl) VIII, 4, 234—235

Lanolină pură VIII, 11, 703—709
Legătura între facultate şi inginerii chimişti VIII, 6, 425—426

Macromolecule filiforme (elasticitatea) VIII, 171—177
Macromoleculari (sistematizarea produselor) VIII, 4, 261—264
Magneziu (metodă rapidă de dozare) VIII, 9, 597—599
Mase de presare dure (din vinacet) VIII, 4, 283—286
Materiale anticorosive (acidul fosforic) VIII, 7, 466—469
Mercur (dozare gravimetrică) VIII, 9, 594—596
Metan (clorurare la CCl_4), VIII, 12, 745—746
Metionina (prepararea *n*-acetil) VIII, 5, 379
Metale rare (utilizarea schimbătorilor de ioni) VIII, 1, 15—19
Microcromatograme VIII, 2, 127—129
Microgravimetrie zinc VIII, 6, 435—437
Monometine VIII, 8, 517—518

Negru de fum (de furnal) VIII, 10, 654—657
Neutralizarea sulfonatelor acide VIII, 4, 305—307
Nichel (dozare prez. Cu) VIII, 12, 775—777
Ninhidrină (la developarea aminoacizilor) VIII, 8, 544
Nisipuri aluvionare (baza de materii prime) VIII, 4, 221-227; (concentrate titanifere din) VIII, 4, 227—230
Normalizarea aparaturii chimice VIII, 2, 120—122
Norme interne (pentru aparatura chimică) VIII, 7, 490—491

Organizarea ştiinţifică a producţiei, VIII, 8, 505—508
Ortoformiat de etil VIII, 9, 605—606
Oxid de beriliu (extragere) VIII, 1, 11—14
Oxigen (eliminarea din soluţii) VIII, 8, 545

Parafina (clorurare) VIII, 1, 52—54
Para-hidroxi-propiofenona VIII, 5, 357—362
Păcură (adaos la cocsificare) VIII, 8, 546—547
Pământ decolorant (din serpentine nichelifere) VIII,3, 154-157
Pământuri rare (din apatită) VIII, 9, 571—574
Pământ decolorant din serpentine, VIII, 12, 768—775
Penicilina (iodhidratul esterului dietilaminoetilic VIII, 5, 344
Penicilina V, VIII, 5, 342—343; G (mediu de fermentare fără glucoză) VIII, 5, 333—334; (conservarea şi selecţionarea tulpinilor de) VIII, 5, 332—333; (metode de purificare) VIII, 5, 334—335
Pentametine VIII, 8, 519
Pentametilentetrazol VIII, 1, 29—31
Petrochimia în serviciul protecţiei plantelor, VIII, 12, 763—767
Petrol (aspecte economice ale chimizării) VIII, 11, 709—713
Petroliere (cauciuc din gaze) VIII, 7, 453—465
Petrolieră (un veac de industrie) VIII, 10, 623—624
Petru Poni (realizări la uzinele) VIII, 9, 608
Pepsina (influenţe asupra acţiunii digestive a) VIII, 1, 48—49
Piroluzita (purificare) VIII, 4, 251—252
Policarbonaţii (termoplastici) VIII, 7, 470
Policondensarea caprolactamei (efectul urmelor de apă) VIII, 7, 480—487
Polimerizarea etilenei (la presiune normală) VIII, 6, 395-399; cu alchilaluminiu VIII, 6, 399—406; cu oxizi metalici VIII, 6, 406—409
Policaprolactamă (distribuţie moleculară) VIII, 4, 271—278
Polizarea electrochimică VIII, 4, 253
Polivinilice (fibre) VIII, 5, 349—352
Porumb (compoziţia extractului) VIII, 5, 335—337
Porozitatea tablei (determinare) VIII, 3, 201—202
Potasiu (săruri din roci indigene) VIII, 11, 694—702
Pulbere de cupru (preparare electrolitică) VIII, 5, 369—375
Plumb (dezincare) VIII, 3, 166—171
Plumbuirea electrolitică VIII, 4, 253—254
Practici dăunătoare VIII, 2, 117—119
Pregătirea şi utilizarea cadrelor chimice superioare VIII, 6, 411—426
Pregătirea inginerului chimist VIII, 6, 411—415
Presă de laborator pentru materiale plastice VIII, 11, 718—720
Procainpenicilină (injectabilă) VIII, 5, 343—344
Produşi cationici VIII, 10, 652—653
Produşi neionici VIII, 10, 653
Proteine (formare) VIII, 5, 353—356
Protecţia plantelor (produse petrochimice) VIII, 12,763—767
Protecţia utilajelor chimice, VIII, 4, 253—254
Protecţia muncii (acid fluorhidric) VIII, 12, 777—779
Protecţia la lucrul cu substanţe radioactive VIII, 1, 32—41

Radiaţii ionizante (protecţia) VIII, 3, 181—189
Radioactive (protecţia la lucrul cu substanţe) VIII, 1, 32—41
Radioizotopii (în tehnologia chimică) VIII, 2, 100—107
Răşini epoxidice VIII, 4, 278—283
Rectificare continuă (automatizare) VIII, 8, 528—534
Redox (indicatori reversibili) VIII, 8, 540—543
Remifon (dozare volumetrică) VIII, 1, 42—43
Rezervor sferic VIII, 3, 178—180
Rezoluţia Congresului al II-lea ASIT VIII, 7, 443—446
Rutil în nisipuri aluvionare VIII, 4, 225

Săruri de potasiu (din roci indigene) VIII, 11, 694—702
Semenov N. N. (Premiul Nobel) VIII, 11, 685
Serpentine (pământuri decolorante) VIII, 3, 154—157
Serpentine (pământ decolorant din) VIII, 12, 768—775
Silice (dozare colorimetrică) VIII, 4, 259
Soda calcinată (studiul carbonatării) VIII, 4, 241—244
Solvenţi (aparat det. în gaze) VIII, 3, 204—205
Soia (aminoacizii din făină) VIII, 5, 337
Sulfura de molibden (reacţie cu trioxidul de Mo) VIII, 5, 363—368
Sulfonaţi din petrol (detergenţi) VIII, 10, 652
Sulfonate acide (neutralizare) VIII, 4, 305—307
Superfosfat (calculul evoluţiei) VIII, 1, 20—28
Suporţi de fund (N.I.) VIII, 9, 607
Schimbători de ioni, VIII, 1, 15—19; (din cărbuni romîneşti) VIII, 12, 760—762
Stiren (obţinere) VIII, 7, 463

Tehnica securităţii (fabricarea CNH şi NaCN) VIII, 1, 45—48
Terebentine (compoziţia lor în R.P.R.) VIII, 11, 720—724

Terebentină-sulfat (purificarea uleiului de) VIII, 3, 203—204; (compoziție) VIII, 11, 722—723
Termoplaste (policarbonați) VIII, 7, 470
Tetra-carbocianine VIII, 8, 54
Tetra clorură de carbon, VIII, 12, 745—749
Transportoare helicoidale VIII, 2, 108—116
Titan (concentrat de) VIII, 4, 227—230; (alb de) VIII, 4, 231—233
Tricarbocianine VIII, 8, 520
Trietilaluminiu VIII, 6, 400—401
Trimetine VIII, 8, 518—519
Trioxidul de molibden (reacție cu MoS_2) VIII, 5, 363—368
Ulei de terebentină sulfat (purificare) VIII, 3, 203—204
Vandid (medicament nou) VIII, 3, 205
Vinacet VIII, 4, 283—286
Vinil (clorură de, fabricare din gaze) VIII, 3, 147—154
Virusuri (înmultire) VIII, 5, 354—356
Vitamine (dozare din complex B) VIII, 5, 376—379
Zinc (dozare microgravimetrică) VIII, 6, 435—437
Ziegler (cu privire la o notă) VIII, 6, 409—411
Zircon (în nisipuri aluvionare) VIII, 4, 225

★

Programul ședințelor de comunicări din cadrul sesiunii generale științifice a Academiei R. P. R.

Specialitatea: Chimie anorganică, analitică și fizicală

26 septembrie 1957

Acad. *I. Murgulescu* și D. *Cismaru*: Asupra reacției de oxidare a magneziului. Nota I.

P. Spacu, C. Gheorghiu, M. Brezeanu și *S. Popescu*: Sinteze noi în chimia combinațiilor complexe. Nota I. Combinații complexe ale cobaltului (III).

Th. Pirtea și *P. Bucșan*: O micrometodă gravimetrică pentru separarea și dozarea cobaltului.

Acad. *R. Ripan, A. Duca* și *Cl. Calu*: Studii asupra acizilor molibdenici în soluții concentrate.

Prof. *C. Macarovici, M. Macarovici* și *G. Marcu*: Influența legăturilor $-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-$ și $-C\equiv C-$ ale *p,p'*-diaminobenzil, -stilben și -tolan asupra adiționării la sărurile metalice (Nota II și III).

Al. Braniscki: Silicatul tristronțic stabilizat (Contribuție la studiul constituției cimentului silicatic de stronțiu).

27 septembrie 1957

Acad. *I. Murgulescu* și *S. Sternberg*: Determinarea activității termodinamice a amestecurilor de săruri topite din diagramele de fuziune.

Acad. *R. Ripan* și *G. Marcu*: Studiul structurii combinațiilor anorganice cu ajutorul izotopilor radioactivi. Nota III. Studiul asupra structurii hexametafosfaților cu ajutorul stronțiului radioactiv, 90.

I. V. Robu: Asupra unui aspect nou al mecanismului cromatografiei. Nota I și II.

C. Liteanu, I. Lukacs și *C. Strusievici*: Studiul reacțiilor termice dintre trimetafosfatul de sodiu și sărurile de sodiu ale unor oxiacizi (Nota I). Sistemul $Na_3P_3O_9$-Na_2CO_3.

C. Liteanu și *M. Vancea*: Despre intervalul de viraj al indicatorilor complexometrici. Nota I. Studiul asupra comportării în soluție apoasă și a intervalului de viraj al negrului eriocrom T față de magneziu.

Prof. *C. N. Ionescu* și *C. Anițescu*: Extracția iodului din apele de sonda Boldești.

Acad. *R. Ripan, G. Marcu* și *N. Pascu*: O nouă metodă rapidă pentru determinarea telurului.

A. Velniceru: Studii asupra analizei indirecte. Nota I: Interpretări noi ale rezultatelor analizei indirecte.

O. Frehden și *T. Deleanu*: Filtre poroase din sticlă cu noi contribuții la studiul proprietăților lor.

Fl. Modreanu, S. Fișel și *A. Carpov*: Separarea cromatografică a ionilor alcalino-pământoși.

T. Născuțiu și *G. Baiulescu*: Acidul flavinic, un nou reactiv selectiv pentru zirconiu.

Prof. *C. Macarovici, E. Stoicovici, L. Czegledi* și *H. Roth*: Procedeul de concentrare și de separare a mineralelor de titan și cu zircon din produsele detritice ale dacitului din munții Vlădeasa.

Chimie organică

26 septembrie 1957

Acad. *I. Tănăsescu*: Corelația între preexistența hidrogenilor mobili și izomerizarea sub acțiunea luminii a unor derivați ai *o*-nitrobenzaldehidei.

R. Mihail, S. Bittman și *P. Corlăteanu*: Polimerizarea etilenei cu alchili de aluminiu; factori caracteristici ai procesului.

Prof. *E. Angelescu* și *G. Popescu*: Cercetări asupra monoesterilor palmitic și stearic ai unor polialcooli.

I. V. Nicolescu, A. Popescu, Al. Papia și *I. Baly*: Studiul unui procedeu și al catalizatorului pentru aromatizarea hidrocarburilor.

Prof. *S. Oeriu, V. Moga, L. Berlescu, H. Benesch, M. Crăcea* și *M. Tigheciu*: Studiul chimic și biologic al unor produse extrase din conifere. Notă preliminară.

27 septembrie 1957

S. Rașeev și *I. Ghejan*: Deparafinarea uleiurilor cu amestecuri de furfurol și hidrocarburi aromatice.

Prof. *E. Angelescu* și *G. Popescu*: Gradul de asociere al crezolilor izomeri din determinări viscozimetrice.

Prof. *S. Oeriu, M. Voinescu, E. Lupu, B. Wexler* și *E. Gloter*: Sinteza unor derivați din tiouree, asimetric substituiți cu activitate tuberculostatică potențială. Nota I.

Prof. *E. Angelescu* și *Y. Davidescu*: Relații între tensiunea superficială și structura sistemelor de săpunuri crezolate.

C. Bodea și *E. Nicoară*: Structura fizoxantinei.

R. Mihail, R. Istrățoiu, Al. Lupu și *E. Georgescu*: Despre reacția de transesterificare a dimetiltereftalatului cu etilen glicol.

O. Costăchel, Gh. Furnică și *Șt. Grigorescu*: Modificarea caracteristicilor rășinilor schimbătoare de ioni, sub influența radiațiilor ionizante.

Prof. *E. Angelescu* și *Y. Davidescu*: Metodă analitică pentru dozarea crezolilor în soluție apoasă prin titrare capilară.

C. Bodea și *M. Răileanu*: Clor-nitro-derivați ai fenotiazinei obținuți prin clorurare și nitrare directă.

S. Petrașcu și *E. Grou*: Analiza indirectă a amestecurilor binare de compuși policlorurați.

C. D. Costescu, I. Ursuleanu, M. Maleescu, N. Oprescu D. Cornilescu și *M. Vlădeanu*: Sisteme polimere termoplastice conținînd mai multe feluri de meri. Nota I. Sistemul binar de copolimeri și aliaje stiren-butadienă. Nota II. Sistemul de copolimeri stiren-nitril-acrilic și aliajele cu cauciuc: butadienă-nitril-acrilic.

N. Zorio și *B. Ghelber*: Separarea continuă pe schimbători de ioni a γ-picolinei de 2-6 lutidină.

I. Minter și *M. Coman*: Polimerizarea nitrilului acrilic în sistem continuu.

★

Rectificare la nr. 11/1957.

La pagina 710, rîndul 20 în loc de 12 miliarde tone, se va citi 1,2 miliarde tone.
La pag. 710, rîndul 24 în loc de 273 miliarde tone, se va citi 273 milioane tone.
La pagina 707, tabela 6, în loc de N_2O, se va citi N_{20}.

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică pentru principalele produse chimice consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute.

Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valorii medii de orientare.

25. **ALAUNII** $Me_2^{+}SO_4^{2-}.Me_2^{3+}(SO_4)_3^{2-}.24H_2O$

Prin cristalizarea concomitentă a sulfaţilor alcalini cu sulfaţii metalelor trivalente; *randamente* 99%; în cazul alaunului de amoniu $(NH_4)_2SO_4.Al_2(SO_4)_4.24H_2O$, *consumurile specifice* sînt următoarele pe tonade produs finit:

sulfat de aluminiu	345 kg
sulfat de amoniu	134 kg

Instalaţia,constînd numai dintr-un vas de amestecare, un evaporator şi o staţie de măcinare, constituie de obicei o anexă a secţiei de sulfat de aluminiu iar capacitatea ei este determinată pe de o parte de producţia de sulfat de aluminiu iar pe de altă parte de cerinţele de alauni, în aceeaşi instalaţie putînd fi fabricaţi oricare din ei (de sodiu, de potasiu etc.).

26. **ALCOOLUL ALILIC** $CH_2=CH.CH_2OH$

a) Prin clorurarea propilenei şi hidroliza clorurii de alil formate cu ajutorul hidroxidului de sodiu; *randamente* 70 — 80%; *consumurile specifice* pentru o tonă de alcool alilic plus 90 kg dialileter sînt următoarele;

propilenă	986 kg
clor	1 590 kg
hidroxid de sodiu	660 kg
carbonat de sodiu	66 kg

b) Prin izomerizarea oxidului de propilenă în prezenţa fosfatului de litiu drept catalizator; *randamente* 70 — 80%; *consumuri specifice* pentru o tonă de alcool alilic;

oxid de propilenă	1 200 kg.

Utilizări: alcoolul alilic este folosit integral în industria răşinilor sintetice şi a plastifianţilor.

Alegerea procedeului de fabricaţie este determinată numai de materiile prime de care se dispune, alcoolul alilic folosind în toate cazurile ca materii prime subproduse petrochimice. Mărimea instalaţiilor industriale variază de la 1 000 la 5 000 t/an iar valoarea investiţiilor variază de la 1 300 la 550 dolari pe tonă/an în funcţie de capacitatea de producţie.

27. **ALCOOLUL AMILIC** $C_5H_{11}OH$

— prin clorurarea pentanului şi hidroliza derivatului monosubstituit cu ajutorul hidroxidului de sodiu în prezenţa oleatului de sodiu ca agent emulgator; *randament* faţă de pentan 60%; *consumuri specifice* pentru o tonă de alcool amilic:

pentan	1 220 kg
clor	1 130 kg
hidroxid de sodiu	590 kg

Utilizări: peste 50% din întreaga producţie de alcool amilic este folosită la fabricarea acetatului de amil, 30% ca solvent în industria lacurilor, iar restul 20% în alte scopuri.

Pînă acum 35 de ani, alcoolul amilic era obţinut în cantitate extrem de mică ca subprodus din uleiul de fusel rezultat la fabricarea alcoolului etilic pe cale fermentativă şi constituia o simplă curiozitate de laborator. Odată cu dezvoltarea industriei petrochimice precum şi cu punerea la punct a proceselor de clorurare în fază continuă a hidrocarburilor inferioare, alcoolul amilic a devenit un produs de fabricaţie curentă a cărui utilizări sînt din ce în ce mai numeroase. Liniile tehnologice noi au capacitate de producţie de ordinul a 5 000 t/an.

28. **ALCOOLUL BUTILIC** C_4H_9OH

a) — prin fermentaţia aceto-butirică a melasei; se obţine în paralel cu acetona; pentru o tonă de alcool butilic sînt necesare:

melasă	4 900 l
apă	8 m³
substanţe nutritive	3 kg

b) — prin condensarea acetaldehidei la aldol care prin deshidratare trece în aldehidă crotonică ce este hidrogenată mai departe în prezenţă de catalizatori de nichel-crom la alcool butilic (v. aldehida crotonică).

c) — prin oxidarea directă a pentanului la presiuni înalte.

Utilizări: peste 70 % din cantitatea de alcool butilic fabricată este folosită în industria chimică, în principal la fabricarea esterilor;
peste 20 % ca solvent în industria lacurilor şi vopselelor iar restul ca solvent în alte scopuri, de exemplu la extracţia antibioticelor.

Producţia de alcool butilic, acoperită acum 30 de ani în întregime de industria fermentativă, apare astăzi împărţită egal între cele două procedee: de biosinteză şi de sinteză, cu tendinţe vădite de dezvoltare a acesteia din urmă. În ceea ce priveşte calea fermentativă, capacitatea minimă economică pentru o asemenea instalaţie este aceea care asigură o producţie de 7 000 t/an alcool butilic, ţinînd seama de faptul că dintr-un litru de melasă se obţin 170—200 g alcool butilic, 48—72 g acetonă, 8—12 g alcool etilic precum şi bioxid de carbon şi hidrogen.

Pentru fabricarea alcoolului butilic pe cale de sinteză, capacităţile uzuale variază între 1 000 şi 1 500 t/an, costul investiţiilor fiind apreciat la 400 000 dolari pentru o mie tone an.

29. **ALCOOL IZOPROPILIC** $C_3H_7OH\ (CH_3CHOHCH_3)$

— prin absorbţia propilenei în acid sulfuric şi hidroliza sulfatului de propilenă rezultat, cu apă; *randament* faţă de propilenă 70 %; *consumuri specifice* pentru o tonă de alcool izopropilic (91 %):

propilenă	815 kg
acid sulfuric (85 %)	11,3 kg.

Utilizări: peste 70 % din producţia de alcool izopropilic este destinată fabricaţiei de acetonă, 10 % este folosit ca anticongelant iar restul ca solvent sau în alte scopuri.

Pentru o fabricaţie economică de alcool izopropilic, capacitatea minimă de producţie este de 15 000 t/an, instalaţii recente mergînd pînă la 60 000 t/an. O instalaţie cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an costă aproximativ 200 000 dolari.

30. ALCOOL ETILIC C_2H_5OH

a) — prin fermentaţia zaharurilor ; *randament* 90 % : *consumuri specifice* pentru o tonă de alcool etilic :

melasă	3 000 l
acid sulfuric (60°Bé)	25,6 kg
sulfat de amoniu	2,25 kg
abur	7,5 t
apă în fabricaţie	38 m³
apă de răcire	158 m³
energie electrică	36,7 kWh

b) — prin fermentaţia amidonului ; *randament* 90 % ; *consumuri specifice* pentru o tonă de alcool etilic (95 %) :

cereale	456 hl
malţ de orz	10,1 hl
drojdie	variabil
apă în proces	21,5 m³

c) — prin fermentaţia leşiilor bisulfitice ; *consumuri specifice* pentru o tonă de alcool etilic (95 %) :

leşii bisulfitice cu un conţinut de 1,35 % zaharuri fermentescibile	15 t
drojdie	0,375 kg
uree	9,3 kg
var	525 kg
acid sulfuric	22,5 kg
abur	22,5 t
energie electrică	500 kWh

d) — din deşeuri lemnoase prin hidroliză şi fermentaţie ; *consumurile specifice* pentru o tonă alcool etilic (95 %) plus 1,92 t lignină şi 550 kg sulfat de calciu sînt următoarele :

deşeuri lemnoase	5 900 kg
var	333 kg
acid sulfuric	347 kg
uree	9 kg
drojdie	0,7 kg
apă	327 m³
abur	18,8 t
energie electrică	67 kWh

e) — din etilenă prin esterificare şi hidroliză ; *consumurile specifice* pentru o tonă alcool etilic (95 %) sînt :

etilenă	605 kg
acid sulfuric	90,5 kg
hidroxid de sodiu	19,6 kg
apă	300 m³
abur	3 t
energie electrică	6,7 kWh
combustibil	34,5 kg

Utilizări : aproximativ 36,5 % din producţia de alcool etilic este folosit la fabricarea acetaldehidei : 15 % ca anticongelant, 7,5 % la fabricarea eterului etilic şi a acetatului de etil iar restul de 40 % ca solvent în industria chimică, la fabricarea băuturilor, ca adaos la carburanţi etc. Alegerea procedeului de fabricaţie este determinată de existenţa şi de preţul materiilor prime care variază de la ţară la ţară. În orice caz metodele fermentative încep în ultimii ani să cedeze locul metodei de sinteză care asigură pe an ce trece, cantităţi din ce în ce mai mari de alcool ; dacă se consideră materiile prime la preţuri internaţionale, preţul de cost al alcoolului etilic revine, considerînd costul celui fabricat din etilenă, egal cu unitatea :

alcool prin fermentaţia melasei	1,5
alcool prin fermentaţia cerealelor	2,5
alcool prin fermentaţia leşiilor bisulfitice	5
alcool prin hidroliza lemnului	6

Costul investiţiilor pentru instalaţii uzuale cu capacităţi între 14 000 şi 20 000 t/an sînt următoarele pentru 1 000 t/an, exprimate în dolari :

o instalaţie de alcool etilic sintetic, inclusiv costul instalaţiei de cracare a propanului la etilenă	215 000
o instalaţie prin fermentarea melasei	92 000
o instalaţie prin fermentarea cerealelor	175 000
o instalaţie prin fermentarea leşiilor bisulfitice	240 000
o instalaţie prin hidroliza lemnului	300 000

31. ALCOOLUL METILIC CH_3OH

a) prin distilarea lemnului (vezi acidul acetic) ;

b) prin sinteză din oxid de carbon şi hidrogen ; *randament* de conversie 60 % (fără reciclare) ; *consumuri specifice* pentru o tonă de metanol :

oxid de carbon	1 058 (N) m³
hidrogen	2 130 (N) m³

Materiile prime necesare acestei sinteze pot fi obţinute din :

— cărbuni şi vapori de apă ;
— gaze naturale ;
— gaze de cracare

şi ele servesc în acelaşi timp şi la sinteza amoniacului în ale cărui instalaţii se poate obţine alternativ sau în paralel cu metanolul.

Utilizări : aproximativ 45 % din producţia totală de alcool metilic este folosită la fabricarea formaldehidei ; 5 % la fabricarea dimetilaminei, şi dimetilanilinei, 40 % ca anti-congelant, 5 % ca solvent şi 5 % în diferite alte sinteze organice.

Cea mai mare parte din metanolul utilizat este obţinut prin sinteză, acest procedeu reuşind să înlocuiască în unele ţări complet procedeul de distilare a lemnului, care este destinat altor valorificări. Instalaţiile de sinteză au capacităţi de producţie uzuale între 30 000—100 000 t/an, costul investiţiilor variind între 160 şi 200 dolari pe t/an. Cea mai mare instalaţie de alcool metilic de sinteză construită pînă acum are o capacitate de producţie de 220 000 t/an.

32. ALDEHIDA BENZOICĂ C_6H_5CHO

a) prin clorurarea toluenului în fază de vapori în prezenţa tri- sau pentaclorurii de fosfor şi hidroliza clorurii de benziliden formată, cu vapori de apă în prezenţă de acizi sau alcalii. *Randament* 75—85 % ; *consumuri specifice* pentru o tonă de aldehidă benzoică :

toluen	990 kg
clor	1 620 kg

v) prin oxidarea toluenului cu aer în prezenţă de catalizatori (oxizi de metale din grupa V-a sau VI-a) la 500°C ; randament 30—50 % ; consumuri specifice pentru o tonă de benzaldehidă :

toluen	1 960 kg
aer	2 730 kg

Utilizări : aldehida benzoică este folosită în industria coloranţilor şi a intermediarilor, în industria cosmetică, a medicamentelor, precum şi ca adaos odorant în săpunuri.

Alegerea procedeului de fabricaţie este condiţionată în cazul fabricării aldehidei benzoice nu numai de existenţa materiilor prime, ci şi de utilizările produsului finit, în sensul că aldehida benzoică obţinută prin primul procedeu conţinînd urme de clor nu poate fi utilizată în cosmetică şi parfumuri, aşa că pentru aceste scopuri se recurge la cel de al doilea procedeu, deşi acesta din urmă duce la un produs al cărui preţ de cost este mai ridicat. Din aceste motive, în procedeele şi mai noi se tinde la obţinerea aldehidei benzoice prin condensarea benzenului cu oxid de carbon sub presiune.

Instalaţiile uzuale de fabricare a aldehidei benzoice prin clorura de benziliden au capacităţi ce variază între 50 şi 1 000 t/an. O instalaţie de 75 t/an costă circa 50 000 dolari.

Országos Műszaki Könyvtár

Către cititori

In cursul anului 1957 redacţia nu a putut satisface numeroasele cereri primite din partea cititorilor pentru a obţine abonamente complete la REVISTA DE CHIMIE *care să cuprindă şi numerile apărute de la începutul anului, deoarece tirajul revistei era determinat de numărul iniţial de abonamente.*

Pentru a remedia în cursul anului 1958 această situaţie şi pentru a satisface toate cerinţele, redacţia Revistei de Chimie invită pe cititorii săi tehnicieni şi ingineri din întreprinderi, institute de învăţămînt superior, institute de cercetări şi din institute de proiectări să-şi facă abonamentele la Revista de Chimie pînă la 15 ianuarie 1958. Costul unui abonament anual pentru ingineri şi tehnicieni este de 30 lei ; pentru instituţii, biblioteci, cabinete tehnice etc. costul unui abonament anual este de 96 lei prin cont virament nr. 0.71012 DOC. B.R.P.R.

Abonamentele se primesc la sediul Consiliului Central ASIT din Bucureşti Calea Victoriei 118.

In aceleaşi condiţii se pot face abonamente şi la celelalte reviste tehnice de specialitate, lunare, elaborate de Asociaţia Ştiinţifică a Inginerilor şi Tehnicienilor, care prezintă, fiecare în ramura respectivă ultimile realizări obţinute în ţară şi străinătate şi anume :

Revistele:

Automatica şi electronica
Construcţii şi Materiale de Construcţie
Celuloză şi Hîrtie
Electrotehnica
Energetica
Hidrotehnica
Industria Lemnului
Industria uşoară
Revista Minelor
Revista Pădurilor
Petrol şi Gaze
Telecomunicaţii
Industria textilă
Revista Transporturilor

„REVISTA DE CHIMIE" organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 şi 3.07.30. Administraţia şi Casieria : Calea Victoriei nr. 118, Raion I. V. Stalin. — Revista este editată de „ASIT". — Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central ASIT 071012 B.R P.R. Filiala I. V. Stalin, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; — Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

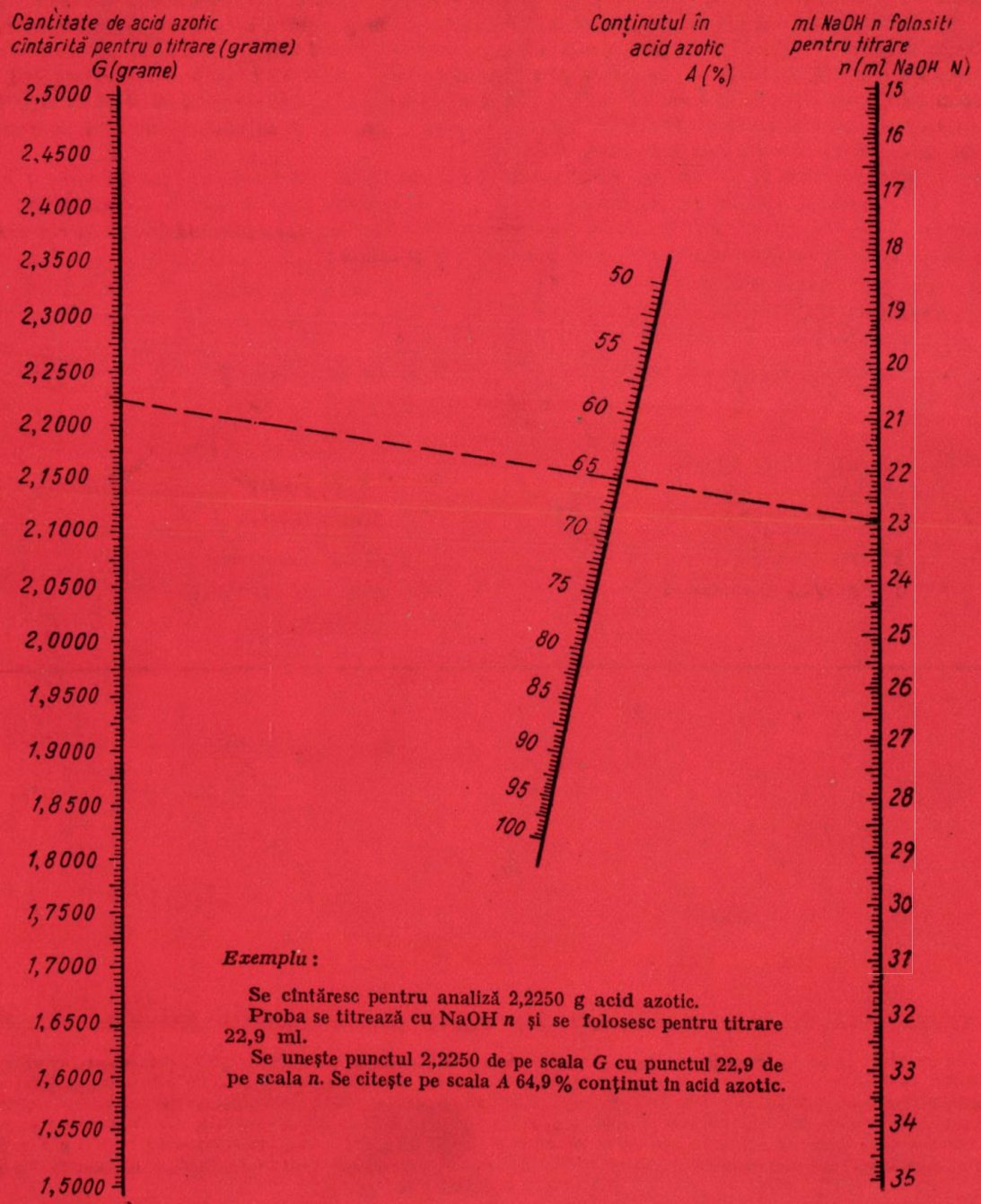
Nomogramă pentru calculul analizelor de acid azotic

Dr. O. FREHDEN şi ing. SARA HELLER

$$A = \frac{n \cdot 0{,}06302 \cdot 100}{G} = \frac{6{,}302\, n}{G}$$

în care:

A este conţinutul de acid azotic (%)
n — ml NaOH n folosiţi pentru titrare.
G — cantitatea de acid azotic cîntărită pentru o titrare (g).



Exemplu:

Se cîntăresc pentru analiză 2,2250 g acid azotic.
Proba se titrează cu NaOH n şi se folosesc pentru titrare 22,9 ml.
Se uneşte punctul 2,2250 de pe scala G cu punctul 22,9 de pe scala n. Se citeşte pe scala A 64,9 % conţinut în acid azotic.

C. 1863 — Intreprinderea Poligr. nr. 3 — R.P.R.

Lei 5.